



Stratigraphie isotopique du Néodyme dans l'océan Indien: Paléocirculation océanique et Érosion continentale

Alexandra Gurlan

► To cite this version:

Alexandra Gurlan. Stratigraphie isotopique du Néodyme dans l'océan Indien: Paléocirculation océanique et Érosion continentale. Sciences de la Terre. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2006. Français. NNT: . tel-00494539

HAL Id: tel-00494539

<https://theses.hal.science/tel-00494539>

Submitted on 23 Jun 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS VII DENIS DIDEROT

École doctorale des Sciences de la Terre

THÈSE

PRÉSENTÉE EN VUE DE L' OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité Géochimie

par

Alexandra GOURLAN

**STRATIGRAPHIE ISOTOPIQUE DU NÉODYME
DANS L'OCÉAN INDIEN:
Paléocirculation océanique et Érosion continentale**

Soutenue le 29 Novembre 2006 devant le jury composé par :

C.J. Allègre
C. France-Lanord
F. Grousset
C. Hillaire-Marcel
L. Meynadier
P. Tapponnier

Co-directeur de thèse
Rapporteur
Examineur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur

UNIVERSITÉ PARIS VII DENIS DIDEROT

École doctorale des Sciences de la Terre

THÈSE

**PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ**

Spécialité Géochimie

par

Alexandra GOURLAN

**STRATIGRAPHIE ISOTOPIQUE DU NÉODYME
DANS L'OCÉAN INDIEN!:**
Paléocirculation océanique et Érosion continentale

Soutenue le 29 Novembre 2006 devant le jury composé par☐

C.J. Allègre
C. France-Lanord
F. Grousset
C. Hillaire-Marcel
L. Meynadier
P. Tapponnier

Co-directeur de thèse
Rapporteur
Examineur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur

Remerciements

Je remercie Claude Allègre de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Géochimie-Cosmochimie de l'IPGP et de m'avoir, avec Laure, initié aux différents domaines de la recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Laure Meynadier de m'avoir proposée ce sujet de thèse qui dès le début m'a tout de suite semblé passionnant et de m'avoir permis d'effectuer une campagne océanographique dans l'Océan Indien qui a été très riche en expériences.

Merci à Françoise et à Bibi pour leur gentillesse, leur encadrement à mes débuts et leur disponibilité tout au long de ma thèse. Merci à ceux qui ont accepté de relire les différentes parties de ce manuscrit et ainsi contribué à le rendre meilleur, Pascale, Bibi, Françoise, Alain et Vincent (le roi de l'orthographe). Un grand merci à Pascal Cogné et à Jean Besse pour leur aide dans les reconstructions paléogéographiques. Merci à Sétoreh pour m'avoir soutenue au cours de ces années, à Sylvie et Benjamin pour avoir supporté mes folies passagères, à Joël Dyon pour ses bons conseils et en particulier à Aurélie pour son amitié et son soutien quotidien. Merci à toutes les personnes du laboratoire de Géochimie-Cosmochimie pour cet accueil chaleureux et celles du Laboratoire des Géomtériaux qui m'ont été d'une aide très précieuse au cours des derniers jours de rédaction.

Finalement, je voudrais remercier tous ceux qui par leur amitié et leur présence à mes côtés et leurs encouragements lors des moments plus difficiles m'ont permis de mener à terme et ont contribué à rendre cette période de ma vie encore plus belle et enrichissante. Merci à Isabelle, Magalie, Paolo, Fabien, Aurélie, Sandra, Arnaud, Régine, à mes ami(e)s thésards et à mon grand-père (et ses petits plats cuisinés).

Mais surtout je ne saurais trop remercier mes parents qui ont toujours respecté mes choix et qui m'ont été d'un soutien sans faille au cours de ces années universitaires.

SOMMAIRE

Remerciements

Chapitre 1	1
Présentation du sujet	1
1.1 Le système isotopique Sm/Nd	2
1.2 Le Nd en milieu océanique	4
1.2.1 Composition isotopique du Nd dans les différents océans	7
1.2.2 Composition isotopique du Nd dans l'Océan Indien	10
1.3 Courants océaniques	14
1.3.1 Les courants de surface	14
1.3.2 Circulation thermohaline	18
1.4 Tectonique continentale en bordure de l'Océan indien	20
1.5 Les sources potentielles de Nd dans l'Océan Indien	27
1.5.1 L'Himalaya	27
1.5.2 Les Arcs Indonésiens	30
1.5.3 L'Australie	32
1.5.4 L'Afrique	34
1.5.5 L'Antarctique	36
1.6 Présentation de la problématique	37
1.6.1 La problématique	37
1.6.2 Plan de thèse	38
Références	40

Chapitre 2	44
Présentation des Sites étudiés	44
2.1 Localisation	44
2.2 Paléopositions	46
2.3 Stratigraphie des Sites	49
2.3.1 Site 707	49
2.3.2 Site 761	50
2.3.3 Site 807	50
2.3.4 Site 758	50
2.3.5 Site 757	51
Références	53

Chapitre 3	54
Méthodes d'Analyse et de Datation	54
3.1 Introduction	54
3.2 Méthodes chimiques	56
3.2.1 Méthode de leaching	56
3.2.2 Comparaison avec les autres méthodes proposées	61
3.2.3 Correction appliquées	63
3.3 Spectrométrie de masse	64

3.3.2	Fonctionnement d'un ICPMS	65
3.3.3	Méthodes de collection et d'acquisition	65
3.3.4	Comparaison TIMS- ICPMS	67
3.3.5	Standards, erreurs internes et externes	70
3.4	Datation et résolution temporelle	73
3.4.1	Objectifs	73
3.4.2	Précision, résolution et taux de sédimentation	74
3.5	Avantage des sédiments marins sur les croûtes de Mn.	80
3.5.1	Résolution temporelle	81
3.5.2	Sédimentation	81
3.5.3	Profondeur d'échantillonnage	82
	Références	83
Chapitre 4		85
4.1	Introduction-résumé	85
4.2	Article 1	87
Chapitre 5		107
5.1	Introduction-résumé	107
5.2	Article 2	112
Conclusions		133
Perspectives		135
Annexe A: Données isotopiques de tous les sites étudiés		139
Annexe B: Article 3		157

Chapitre 1

Présentation du sujet

Le ^{147}Sm se désintègre en ^{143}Nd avec une constante de désintégration $\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12} \text{ an}^{-1}$. Par conséquent, la composition isotopique du Néodyme varie dans la nature en fonction du rapport (Sm/Nd) des milieux dans lesquels le Nd a séjourné (Richard *et al.*, 1976). Si le rapport (Sm/Nd) est en première approximation identique pour la Terre, les météorites et sans doute les planètes telluriques, il varie dans les divers milieux terrestres. La variation la plus importante se produit lors des processus de fusion partielle qui à partir du manteau fabriquent la croûte continentale. En revanche, le rapport (Sm/Nd) est très peu fractionné par les processus du cycle exogène (érosion, transport et sédimentation). De ce fait, la composition isotopique du Néodyme ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) peut-être utilisée comme traceur des phénomènes géologiques. Ainsi, il a été utilisé comme traceur des masses d'eau océanique (Piepgras et Wasserburg, 1979) et pour reconstituer les circulations océaniques passées et les paléogéographies (O'Nions *et al.*, 1998). C'est dans le cadre de cette approche que se situe notre travail : nous avons utilisé les isotopes du Nd afin de reconstituer l'histoire paléogéographique et paléocéanographique de l'Océan Indien depuis 30 millions d'années.

1.1 Le système isotopique Sm/Nd

- Le Samarium possède 7 isotopes dont seul le 147 est radioactif. Les isotopes naturels du Néodyme sont au nombre de sept. Leurs abondances, au premier ordre, sont présentées dans le tableau ci-dessous

^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
27,1%	12,2%	23,8%	8,3%	17,2%	5,76%	5,64%

Cette multiplicité isotopique permet de mesurer le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ au spectromètre de masse avec une précision de 5 à 20 ppm. On peut ainsi détecter les interférences isobariques et corriger de la discrimination de masse en utilisant le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et des interférences isobariques sur la masse 144 en mesurant l'abondance du ^{149}Sm .

- Dans un réservoir fermé comprenant du néodyme et du samarium l'évolution pendant un temps t s'exprime par l'équation suivante:

$$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_0 * (\exp(\lambda t) - 1)$$

où $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t$ est le rapport à l'instant t et $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$ le rapport initial.

- Les différences entre les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ se faisant à la quatrième ou à la cinquième décimale, les rapports isotopiques en Nd seront exprimés préférentiellement en ϵ_{Nd} :

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{Ech}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \quad 10^4$$

où CHUR est le rapport $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$ chondritique (réservoir uniforme). La valeur utilisée au cours de nos calculs pour normaliser les rapports $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$ des

échantillons est de $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,512638$ (O'Nions et *al.*, 1998). Cette valeur est considérée comme étant la valeur terrestre à l'actuel.

Si on exprime maintenant les valeurs isotopiques des divers réservoirs terrestres en ϵ_{Nd} on obtient (Fig 1):

- $\epsilon_{\text{Nd}} \approx 0$ pour le manteau (représenté par les basaltes de rides ou d'îles)
- $\epsilon_{\text{Nd}} \ll 0$ pour les matériaux continentaux.

Plus la croûte continentale sera âgée, plus la différence entre les ϵ_{Nd} du manteau actuel et les ϵ_{Nd} du continent sera grande. Comme l'âge de la croûte continentale est géographiquement variable, les continents sont isotopiquement hétérogènes. C'est cette hétérogénéité isotopique qui est utilisée pour tracer les différentes sources de Nd.

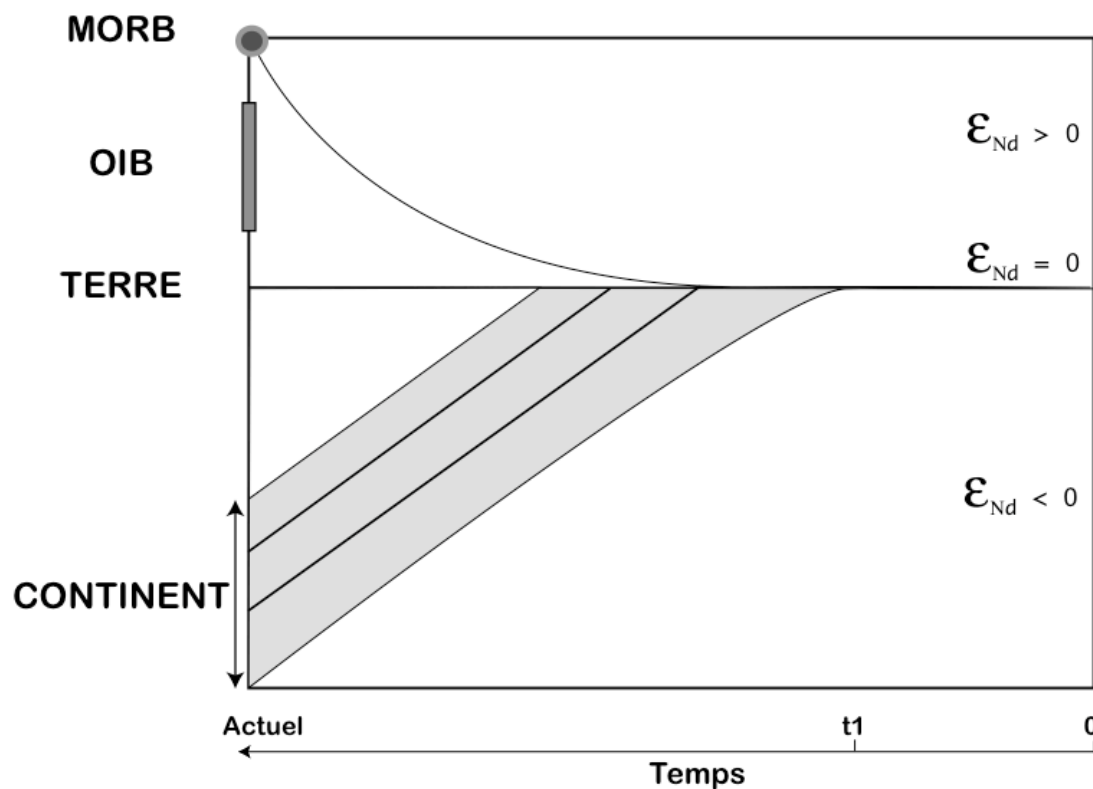


Fig 1 Évolution en ϵ_{Nd} des différents réservoirs terrestres au cours du temps.

- Les valeurs en ϵ_{Nd} des sédiments comme celles de l'eau de mer proviennent du mélange entre les apports en Nd de diverses sources continentales et mantelliques. S'il y a N sources (1, 2, 3..N), l' ϵ_{Nd}^T du mélange tel que

$$\epsilon_{Nd}^T = \epsilon_{Nd}^1 x_1 + \epsilon_{Nd}^2 x_2 + \epsilon_{Nd}^3 x_3 + \dots \epsilon_{Nd}^N x_N$$

$x_1, x_2, x_3 \dots x_N$ étant les fractions massiques de Nd de chaque source.

$$x_1 + x_2 + x_3 \dots + x_N = 1$$

Si on ne considère que deux sources, par exemple le manteau (M) et la moyenne des continents (C)

$$\epsilon_{Nd}^T = \epsilon_{Nd}^M x_M + \epsilon_{Nd}^C (1-x_M)$$

x_M étant la fraction massique de Nd du manteau.

1.2 Le Nd en milieu océanique

Le Nd est dans l'océan soit sous forme dissoute, soit sous forme particulaire c.a.d un constituant chimique d'une particule solide. Les vents et les fleuves sont les deux sources majeures de Nd dans l'océan. L'apport des fleuves est dominant (Grousset *et al.*, 1992; Goldstein and Jacobsen, 1987; France-Lanord *et al.*, 1993). Contrairement au cas du Sr, les sources hydrothermales des dorsales océaniques ne contribuent pas au budget global en Nd de l'océan car le Nd est immédiatement incorporé dans des précipités hydrothermaux déposés à proximité des sources hydrothermales (Piepgras et Wasserburg, 1979; Bertram et Elderfield, 1993; Fig 2).

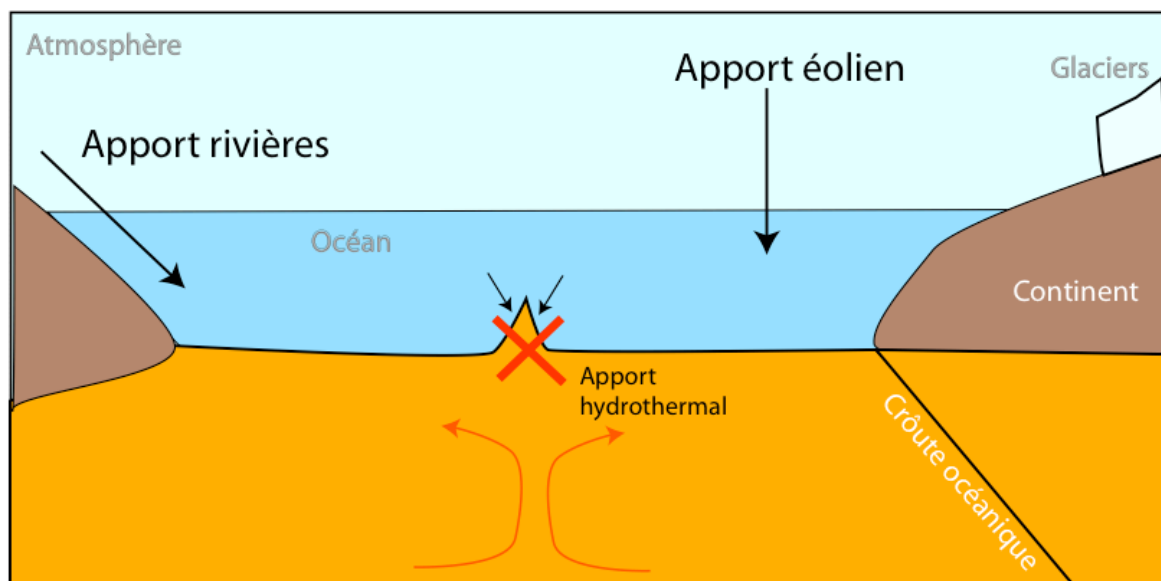


Fig 2 Représentation schématique des différentes Sources de Nd de l'Océan.

On peut distinguer trois principaux grands types de sédiments au niveau des bassins océaniques profonds : les sédiments terrigènes qui transitent via la plateforme continentale et/ou par le vent, les sédiments d'origine chimique comme les oxydes de Manganèse ou les sulfures de Fer et les débris de coquilles et de tests des organismes s'accumulant sur le fond océanique. Les sédiments marins profonds sont ainsi classés en 3 catégories en fonction de leur mode de sédimentation : (1) sédimentation terrigène, (2) sédimentation authigène, (3) sédimentation pélagique.

La sédimentation terrigène est formée par les apports externes qui proviennent majoritairement des fleuves (existence aussi d'instabilités : turbidites) et se caractérise par des transports en masse sous l'influence de la gravité. Tous les débris sédimentaires sont ainsi dispersés à travers le plancher océanique à partir de la plateforme continentale.

La sédimentation authigène correspond à une précipitation chimique d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse (ainsi que de sulfures et de phosphates) à partir de l'eau de mer. Cette précipitation est un phénomène très long : un dépôt de moins de 10

cm se forme au cours d'une vingtaine de millions d'années. Les sédiments authigènes enregistrent la signature de l'eau de mer lors de leur dépôt et l'étude de leur signature géochimique permet de reconstituer l'évolution de la chimie de l'eau de mer. Le suivi de leur composition isotopique (Pb, Nd, Os...) permet en principe de reconstruire les trajectoires des courants océaniques (O'Nions *et al.*, 1998 □ Burton *et al.*, 1997 □ Franck *et al.*, 1998 □ Ling *et al.*, 1997).

Dans le cas de la sédimentation pélagique, il y a tout d'abord un transit du matériel via la colonne d'eau et une sédimentation particule par particule vers le fond. Les sédiments sont soit terrigènes (principalement les argiles rouges) soit composés de débris organiques (boues biogènes). Ces derniers sont divisés en deux parties □ les boues carbonatées composées de zooplancton (foraminifères) et phytoplancton (coccolithophoridés) et les boues siliceuses comprenant des fragments de diatomées et de radiolaires (Pinet, 1998 □ Schultz et Zabel, 2000).

À chaque type de sédimentation correspond une profondeur de sédimentation. Par conséquent, la composition chimique de l'eau de mer enregistrée par les nodules, les croûtes de manganèse, les foraminifères benthiques et planctoniques est directement liée à la profondeur d'enregistrement.

Les foraminifères planctoniques se trouvent dans les eaux de surface (à de faibles profondeurs, maximum 200m) tandis que les foraminifères benthiques sont présents de la plate-forme continentale jusqu'à la plaine abyssale (bien évidemment dans le cas où la profondeur est inférieure à la profondeur de compensation de la calcite). Les nodules de manganèse sont présents un peu partout sur les fonds marins et reposent entre 4000 et 6000 m de profondeur. Comme les nodules, les encroûtements de Mn-Fe proviennent de la précipitation de l'eau de mer. À la différence des nodules, qui ont une forme oblongue et sont constitués de couches concentriques polymétalliques de 5 à 10 centimètres de diamètre, les encroûtements forment des couches minces fusionnées aux substrats rocheux à proximité des sites hydrothermaux. Ils se forment sur des monts sous-marins et des chaînes sous-marines qui se situent à des profondeurs allant de 400 à 4000m.

Il est donc important de faire la distinction entre les compositions chimiques de l'eau de mer mesurées entre la surface et la profondeur, chacune racontant une histoire différente.

Composition isotopique du Nd dans les différents océans

Le temps de résidence du Néodyme dans l'océan est mal défini mais on l'évalue généralement entre 200 à 1500 ans, ce qui est inférieur au temps de réhomogénéisation des océans estimé à 3000 ans [O'Nions *et al.*, 1998; Elderfield, 1988; Piepgras *et al.*, 1979; Albarède *et al.*, 1996; Jeandel *et al.*, 1993; Piepgras *et al.*, 1982]. Par conséquent, les masses d'eau ont chacune une signature isotopique qui résulte de leurs histoires spécifiques.

La composition isotopique en Nd dissous dans l'eau de mer est variable entre les divers océans et les diverses provinces océaniques. Elle a varié au cours du temps. Elle résulte de l'influence des différentes sources (érosion continentale, volcanisme), du type et de l'intensité de l'altération des continents, des processus orogéniques, de la géodynamique et des changements des paléocourants marins.

Dans les océans, la concentration moyenne en Nd est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ ppm (ou 3 ng L^{-1}). Cette faible concentration rend la mesure directe de la composition isotopique en Nd de l'eau de mer difficile. Des variations aussi bien verticales qu'horizontales des valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer ont pu y être observées (voir par exemple, la synthèse de Goldstein et Hemming, 2003). Comme l'ont montré Piepgras and Wasserburg (1980, 1982, 1987), Jeandel *et al.*, (1993, 1995), Tachikawa *et al.*, (1999), Bertram et Elderfield (1993), Stordal and Wasserburg (1986), les signatures isotopiques en Nd sont particulières à chaque masse d'eau (la valeur isotopique en Nd de la masse d'eau est préservée tout au long de son transport). Par conséquent, les variabilités observées sont le reflet du mélange des masses d'eau ou de l'ajout d'un nouveau composant en Nd. Les continents entourant l'Océan Atlantique Nord sont caractérisés principalement par des âges Archéen et Protérozoïque ayant des ϵ_{Nd} allant de -10 à -50. L'océan Pacifique est entouré d'arcs volcaniques dont le matériel est dérivé du manteau terrestre et dont les valeurs en ϵ_{Nd} vont de 0 à +10. Ainsi, comme le montre la figure x le Nord de l'Océan Atlantique est caractérisé par des valeurs peu radiogéniques (ϵ_{Nd} faible, entre -10 et -15), l'Océan Pacifique par des valeurs plus radiogéniques (ϵ_{Nd} plus fort, entre 0 et +5) tandis que l'Océan Indien reflète le mélange des deux masses d'eaux avec des proportions différentes (entre -7 et -10).

Les données obtenues sur les eaux profondes (Piepgras and Wasserburg, 1982, 1987; Piepgras and Jacobsen, 1988; Bertram and Elderfield, 1993; Jeandel, 1993;

Jeandel *et al.*, 1998) montrent la même tendance géographique globale (Fig 3) que les croûtes de manganèse et les nodules (Albarède and Goldstein, 1992), à condition que l'on s'intéresse à des profondeurs identiques.

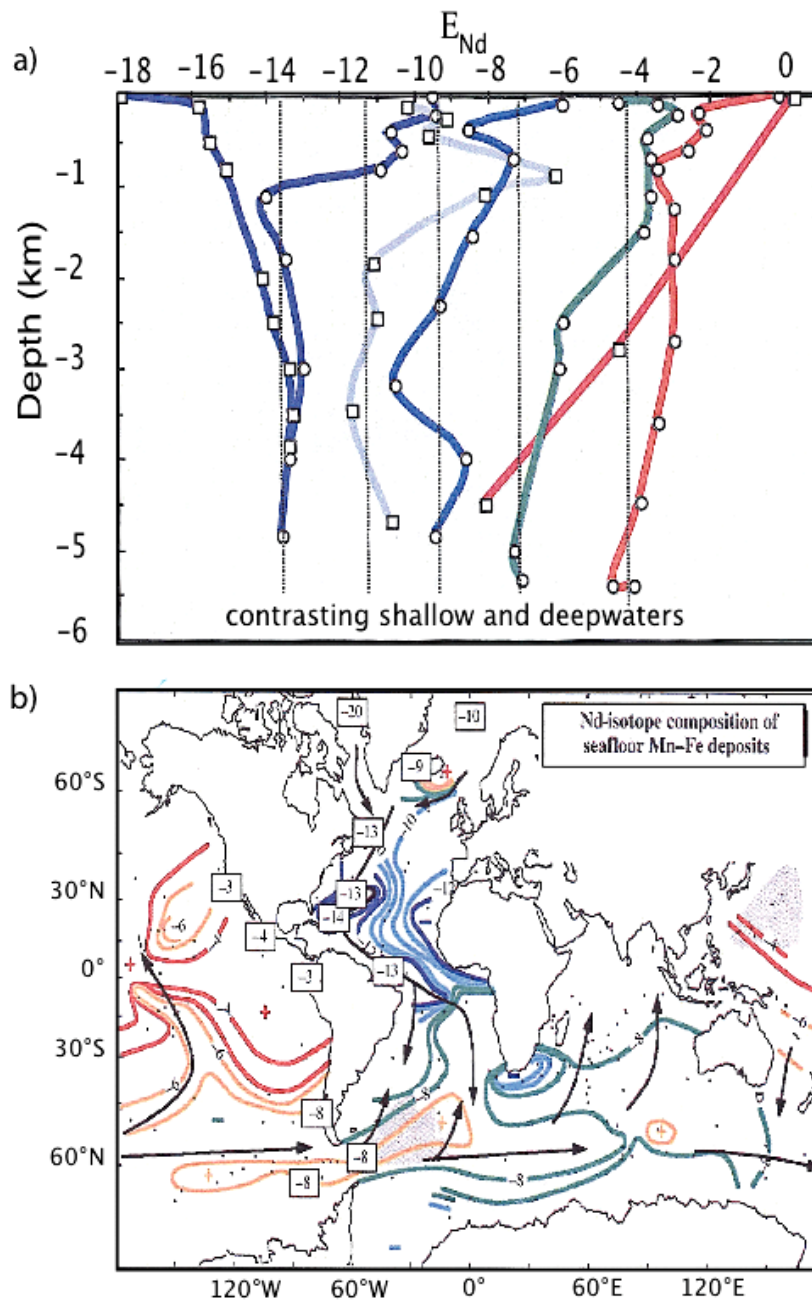


Fig 3 a) Rapports isotopiques du Nd en fonction de la profondeur pour l'Océan Indien (en vert), Atlantique (en bleu), Pacifique (en rouge) et le Drake passage (en orange). b) Carte de la variabilité isotopique en Nd des dépôts de manganèse. Cette carte montre une variabilité géographique du Nd avec de faibles valeurs pour l'Atlantique (-13), de fortes valeurs pour le Pacifique (-3 à -6) et des valeurs intermédiaires pour le reste de l'océan (-8). Figures extraites de Goldstein et Hemming, 2003.

Les valeurs négatives en ϵ_{Nd} des différentes masses d'eau montrent clairement que le Nd dissous dans l'océan provient principalement des continents mais pas uniquement. Les variations observées semblent refléter la proportion roches continentales-roches volcaniques observées dans les bassins d'alimentation des fleuves. Ainsi, le Pacifique qui possède une couronne volcanique importante a un $\epsilon_{Nd} = -2$ à -4 , alors que l'Atlantique dont les apports sont continentaux a un $\epsilon_{Nd} = -10$ à -12 .

Il est aussi possible d'estimer la composition isotopique du Nd de l'eau de mer dans le passé en analysant les nodules et les croûtes de manganèse. Ils reflètent directement la composition en eau de mer lors de leur formation car les éléments traces y sont incorporés par des processus de coprécipitation. Leur taux de sédimentation est très lent (entre 1 et 15 mm/Ma).

La surface externe des nodules de manganèse a tout d'abord été étudiée afin de déterminer la composition isotopique des Océans profonds (Albarède *et al.*, 1988, 1999; O'Nions *et al.*, 1998). Leur composition chimique ne semble cependant pas être figée dans le temps (migration des ions au sein même de la croûte) ce qui rend les nodules difficiles à dater. [Frank, 2002]. Une autre manière d'analyser la composition isotopique Nd de l'eau de mer est d'étudier les croûtes de Mn. De manière générale, les valeurs en ϵ_{Nd} enregistrées par les croûtes de manganèse montrent les mêmes tendances géographiques que celles de l'eau de mer à l'actuelle. Cependant, en quelques points du globe, dans l'Atlantique Sud et au Nord-Ouest du Pacifique, on a pu observer une différence : en effet, les valeurs en ϵ_{Nd} de ces croûtes de Mn sont systématiquement moins radiogéniques que la valeur de l'eau de mer profonde. Cette différence peut être expliquée par la faible résolution temporelle des croûtes ne permettant pas d'observer les variations temporelles de courtes durées du type Glaciaire-Interglaciaire et/ou par une différence de profondeur d'enregistrement.

Pour palier à ce problème, un autre type de matériel a été utilisé récemment par Piotrowski *et al.*, (2004), Rutberg *et al.*, (2000), Burton et Vance (2000): les sédiments pélagiques. Leur taux de sédimentation étant plus important que celui des nodules la datation de chaque échantillon est alors beaucoup plus précise. Il est ainsi possible de reconstruire la paléocirculation (ou paléocourants marins) avec une résolution temporelle supérieure à celle qui a été donnée jusqu'à présent par les nodules et les croûtes de Mn.

1.2.2 Composition isotopique du Nd dans l'Océan Indien

L'Océan Indien est le plus petit de tous les océans. Il est connecté à l'Atlantique et au Pacifique et s'étend du Nord au Sud sur 9600 km de l'Antarctique à la Baie du Bengale et sur 7800 km d'Est en Ouest du Sud de l'Afrique à l'Ouest de l'Australie (Fig 4). La plupart de ses bassins présentent des profondeurs supérieures à 5000 m. La mer d'Arabie atteint une profondeur inférieure à 3000m sur sa quasi-totalité tandis que la profondeur dans la baie du Bengale décroît graduellement de 4000 m au sud du Sri Lanka à moins de 2000m. Sa caractéristique morphologique principale est la ride medio-océanique qui correspond au prolongement de la ride medio-Atlantique et longe l'Afrique du Sud en se divisant en un «Y» au centre de l'Océan Indien. La branche nord s'étend jusqu'au golf d'Aden et la branche Sud rejoint le bassin Sud Australien. L'Océan Indien possède de même la trace laissée par le point chaud de Kerguelen. On peut l'observer au travers de la Ninetyeast ridge qui est orientée nord-sud sur la longitude 90°E allant des îles Andaman à la latitude 33°S. Contrairement aux parties Est et Centrale de l'Océan Indien, dominées par des bassins uniques de larges étendues, la partie Ouest est subdivisée par des rides secondaires et par l'île de Madagascar en une série de petits bassins profonds. La structure morphologique de l'Océan Indien est donc assez complexe.

D'un point de vue climatique, l'Océan Indien est soumis dans le Nord à la mousson. Comme cet océan se situe en région tropicale où la force de Coriolis est plus faible, la circulation océanique répond rapidement au vent et s'inverse donc aussi deux fois par an : c'est la région du monde qui présente la plus forte variabilité dans la circulation océanique.

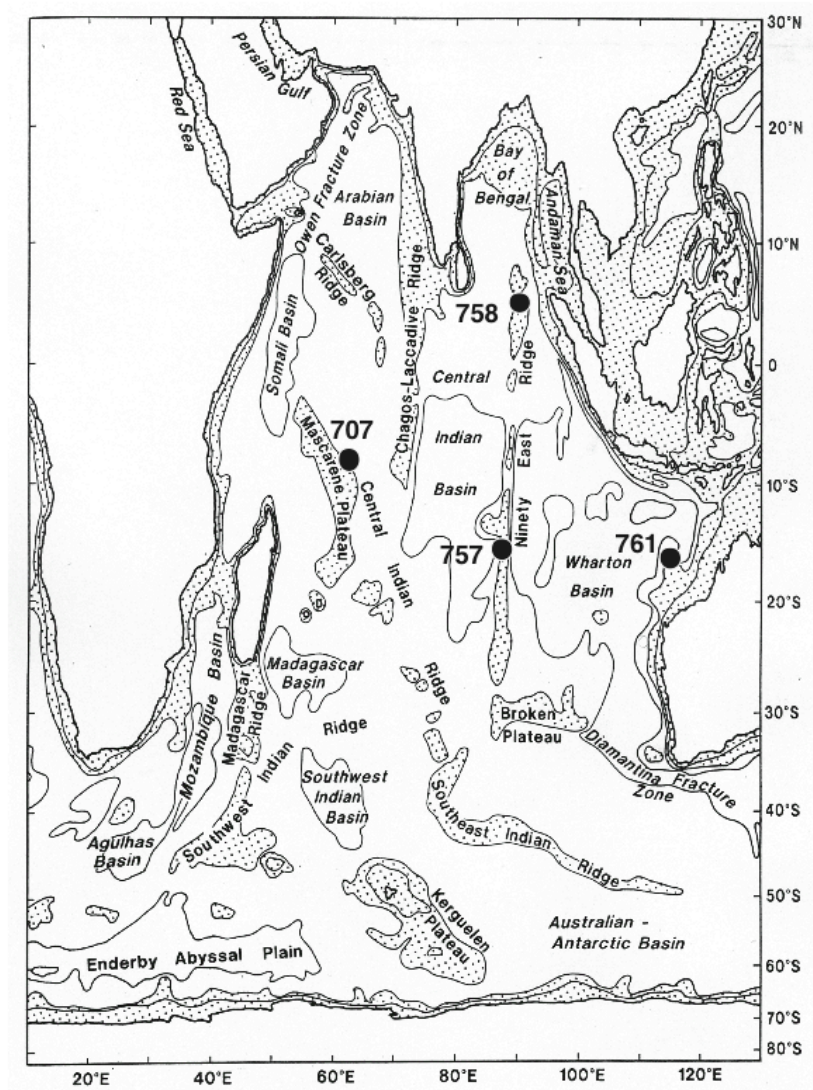


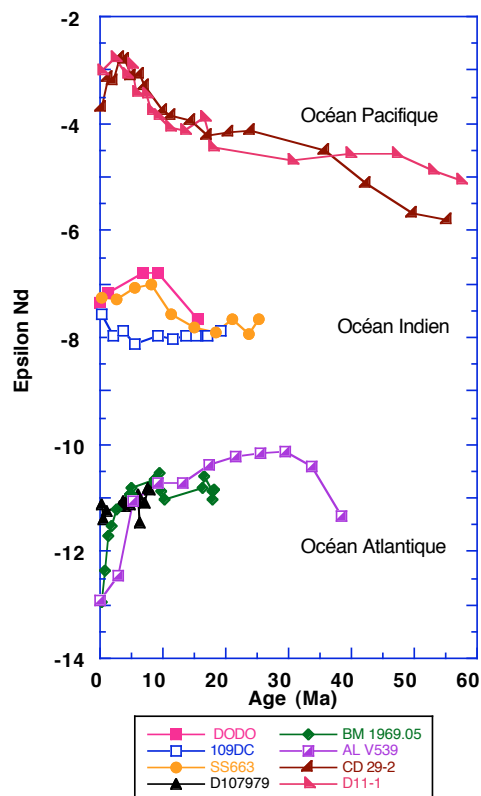
Fig 4 □ carte topographique de l'Océan Indien. Les isobares 1000, 3000 et 5000 sont représentées et les régions dont la profondeur est inférieure à 3000m sont en pointillées (Tomczak and Stuart, 1994)

Du point de vue paléocéanographique, l'Océan Indien a été moins étudié que les océans Atlantique et Pacifique. Piepgras et Wasserburg (1980) ont mesuré la composition isotopique du Nd de l'eau de mer dans différents océans. La valeur en ϵ_{Nd} de l'Océan Indien a été estimée à -8 ± 2 . Par l'analyse de plusieurs profils de concentration et de composition isotopique en Nd dans la partie Est de l'Océan Indien, Jeandel et *al.*, (1998) ont montré une augmentation de la concentration en Nd avec la profondeur ainsi qu'une stratification de la surface vers la profondeur de la composition isotopique en Nd. En effet, dans la partie Nord-Est de l'Océan Indien entre Bali et Port-

Hedland et entre les passages de Timor et Sumba, les eaux de surface sont caractérisées par des valeurs en ϵ_{Nd} de $-4,1 \pm 0,2$ car elles sont influencées par les flux de Nd radiogénique de l'arc Indonésien et. Les eaux intermédiaires indiennes sont légèrement moins radiogéniques avec une valeur en ϵ_{Nd} de $-5,3 \pm 0,2$, les eaux profondes indiennes de $-6,1 \pm 0,2$ et les eaux du fond océanique indien de $-7,2 \pm 0,2$. Ces résultats suggèrent qu'il est possible de distinguer les sources des différentes masses d'eau à l'intérieur d'un même bassin.

Dans le Sud de l'Océan Indien, les nodules de manganèse étudiés par Albarède *et al.*, (1997) présentent des valeurs en ϵ_{Nd} variant entre -6,5 et -8,5 (valeurs équivalentes à une valeur moyenne entre le Pacifique et l'Atlantique). De même, deux croûtes de manganèses, SS663 et 109 D-C, localisées au centre et au Sud-Ouest de l'Océan Indien ont été analysées par O'Nions *et al.*, (1998). Les valeurs obtenues en ϵ_{Nd} varient respectivement entre -7,7 et -7 pour la croûte SS 663 et entre -8,1 et -7,5 pour la croûte 109 D-C (Fig 5). Si l'on considère les valeurs en ϵ_{Nd} des différents océans obtenues par les croûtes de manganèses au cours de ces derniers 60 Ma, on peut observer trois gammes de valeurs de ϵ_{Nd} bien distinctes avec un Océan Atlantique peu radiogénique, un Océan Pacifique très radiogénique et un Océan Indien homogène ayant une valeur intermédiaire, (Franck *et al.*, 2006 ; Ling *et al.*, (1997), O'Nions *et al.*, (1998)). Ces résultats semblent mettre en évidence une homogénéité isotopique en Nd dans chaque océan. Cependant, cette vision est trop simpliste.

a)



b)

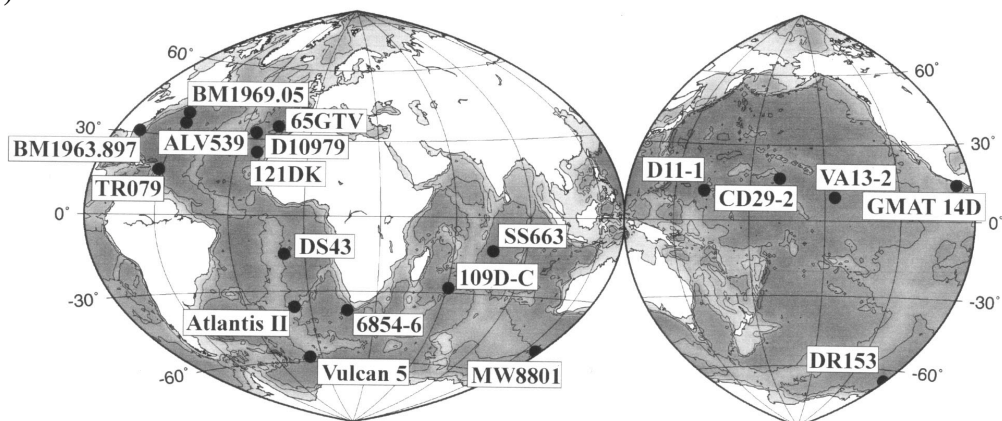


Fig 5 : a) Comparaison des variations du rapport isotopique des différents océans données de croûtes de Manganèse (références voir Franck, 2002) b) positions des croûtes de manganèse

1.3 Courants océaniques

La dynamique des océans est déterminée principalement par la circulation atmosphérique mais aussi par la forme des côtes et la morphologie du fond des océans. Elle dépend de même du réchauffement et du refroidissement, de l'évaporation et des précipitations (chacun étant sous l'influence des radiations solaires) et de la rotation de la Terre. La circulation atmosphérique explique donc dans une large mesure l'existence et la direction des courants de surface des océans.

À cette circulation de surface se superpose une circulation à grande échelle nommée «circulation thermohaline» qui implique l'océan profond. Alors que la circulation de surface est spécifique à chaque océan, la circulation thermohaline est mondiale.

1.3.1 Les courants de surface

Les courants océaniques de surface sont dus aux vents et à la rotation de la Terre (forces de Coriolis). Parmi ces courants il y a le Gulf Stream et le Courant du Labrador dans l'Atlantique nord, le Kuroshio et bien d'autres dans le Pacifique comme on peut le voir sur les cartes de la circulation océanique en surface (Fig 6).

La circulation océanique de surface de l'Océan Indien peut être divisée en trois régions. Au nord, un régime dominé par le phénomène de la mousson, au sud la circulation circumarctique et au centre un ajustement entre les deux régions d'autant plus flexible qu'au niveau de la zone équatoriale la force de Coriolis est très faible.

L'Océan Indien est sous l'influence d'une circulation subtropicale anticyclonique semblable à celle des autres bassins océaniques (Fig 7). Le courant équatorial Sud se sépare en deux près de Madagascar : une branche passe au nord de l'île, l'autre branche se dirige au Sud et se prolonge le long de la côte africaine par le courant d'Agulhas. Ce courant d'origine tropical, rencontre à la pointe sud de l'Afrique, le puissant courant circumpolaire qui entraîne une grande partie de ses eaux vers l'Est.

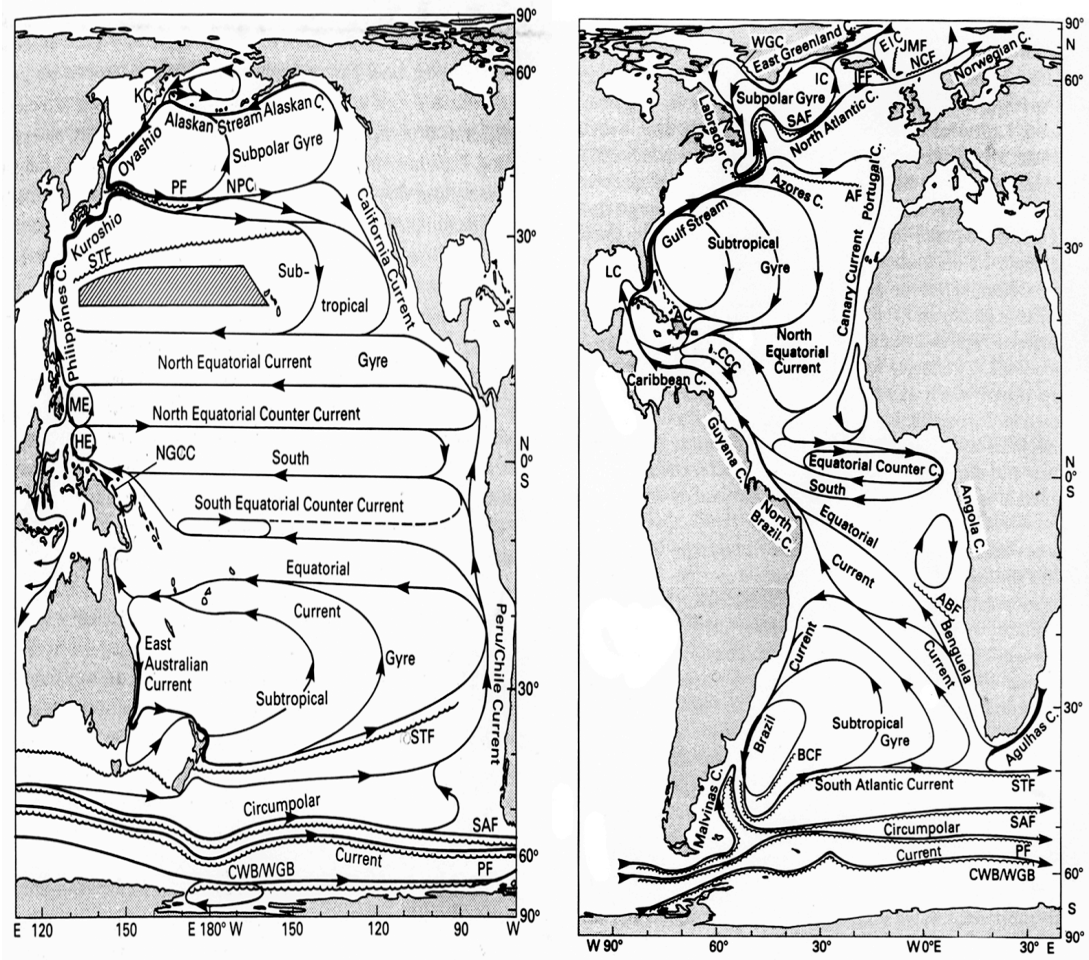


Fig 6 Courants de surface dans l'Océan Pacifique (a) et dans l'Océan Atlantique (b). Figures extraites de Tomczak and Stuart (1994).

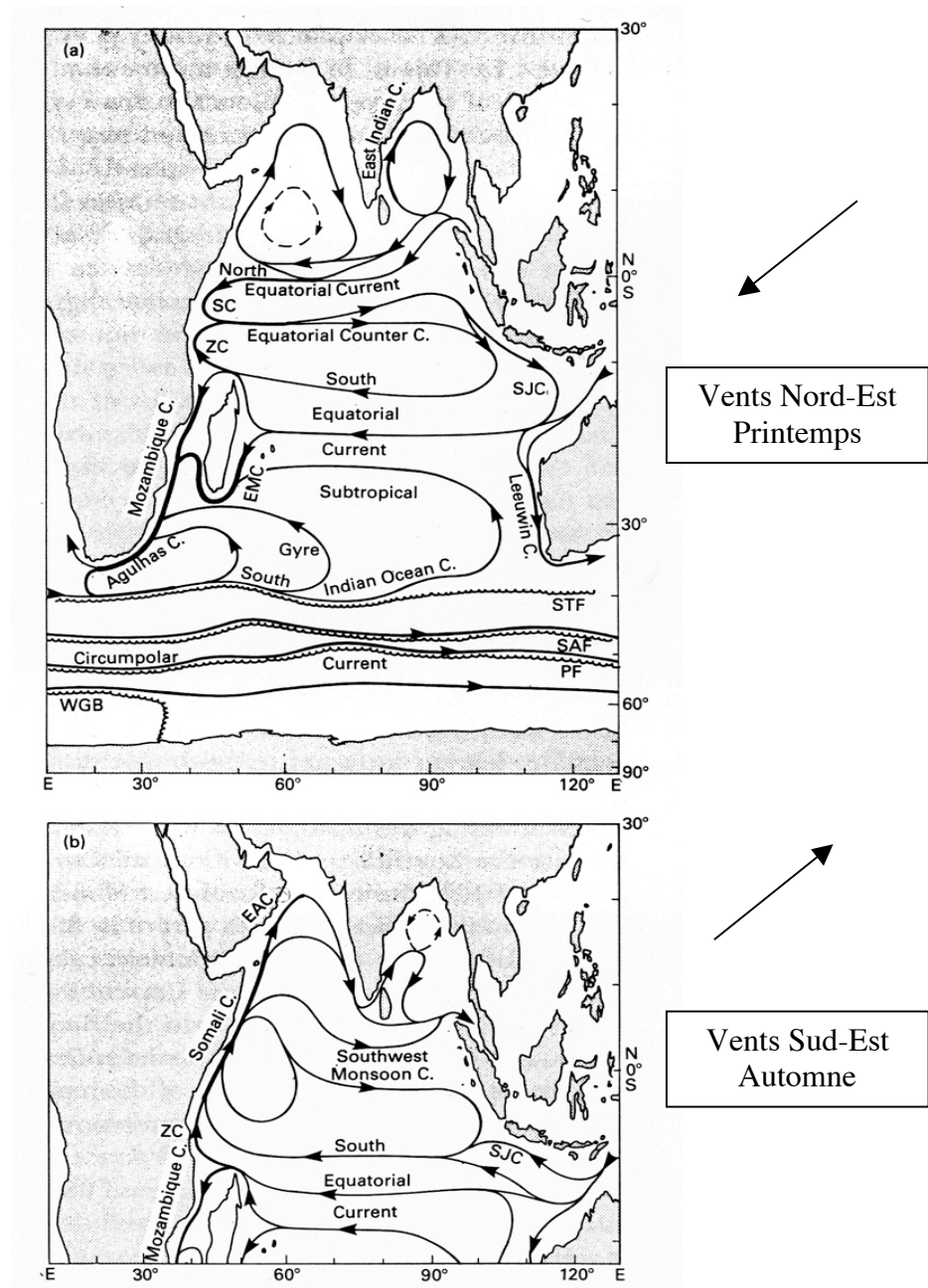


Fig 7 □ Courants de surface dans l'Océan Indien. a) saison des moussons Nord-Est (mars-avril), b) saison des moussons Sud-Est (septembre-octobre). Figures extraites de Tomczak and Stuart (1994). (Le régime des vents entre l'automne et le printemps est dû aux changements de latitudes de la zone de convergence inter-tropicale qui suit les saisons (voir Fig 8).

Il existe le long des côtes australiennes plusieurs courants qui se suivent : le courant de Leeuwin (à l'Ouest, vers le Sud), le courant Sud Australien (au sud de l'Australie, vers l'Est) et le courant de Zeehan (le long des côtes de Tasmanie, vers le Sud).

La rencontre entre les Alizés de l'hémisphère Nord et de l'Hémisphère Sud se traduit à l'heure actuelle par une zone de convergence intertropicale, la ZCIT, qui joue un rôle majeur sur la circulation de surface lors des différentes saisons (Fig 8). Cette zone apparaît le plus souvent comme une bande de 300 à 400 Km de large, orientée Ouest – Est qui se déplace en suivant les oscillations de l'équateur thermique, allant dans l'Océan Indien de la chaîne himalayenne en été austral, jusqu'au niveau parfois des Mascareignes en hiver austral.

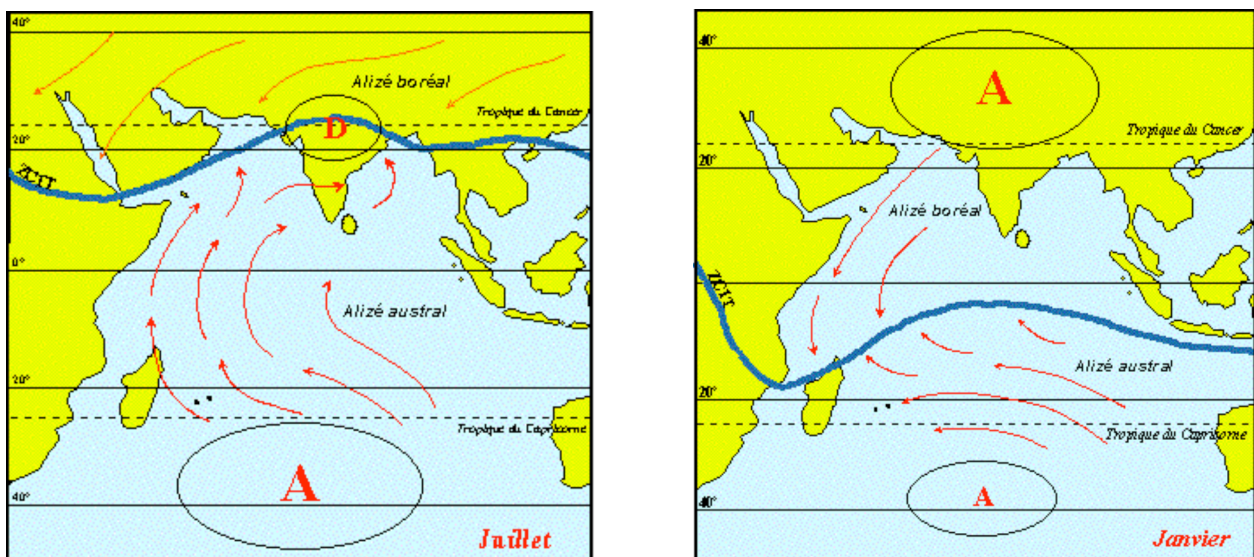


Fig 8 à gauche la ZCIT en situation d'été austral. À ce moment de l'année, la ZCIT se trouve sur l'Inde dans l'hémisphère nord et se bloque sur la chaîne himalayenne A droite la ZCIT en situation d'hiver austral. Cette zone de convergence se situe généralement entre 5° et 20° sud.

Pour finir, le cas de l'océan Antarctique est particulier. Entraîné par les violents vents d'ouest ("quarantièmes rugissants et cinquantièmes hurlants"), le courant circumpolaire est dirigé d'Ouest en Est. Il est le courant le plus puissant du globe

(supérieur à 128 Sv)¹ et se développe sans entrave continentale à l'exception du resserrement entre la pointe de l'Amérique du Sud et la péninsule Antarctique (Tomczak and Stuart, 1994).

1.3.2 Circulation thermohaline

La circulation thermohaline est caractérisée par des courants qui plongent en certains points du globe vers les profondeurs pour remonter de façon diffuse vers la surface des océans (Fig 9). Les différences de température (l'eau froide est plus dense que l'eau chaude) et/ou de salinité (l'eau salée est plus dense que l'eau douce) entre les différentes couches de l'océan, en sont les moteurs essentiels. Quand la circulation horizontale amène de l'eau dense au-dessus d'une couche qui l'est moins, l'eau de surface plonge alors vers les profondeurs. C'est ce qui arrive dans l'Atlantique Nord au sud du Groenland et à un degré moindre dans l'Atlantique sud au large de l'Antarctique.

La circulation thermohaline brasse l'ensemble des bassins océaniques. Dans l'Atlantique nord, le courant arrive dans la Mer de Norvège et du Labrador où de la glace de mer se forme. Le taux de salinité des eaux est plus élevé, l'eau froide, plus dense, plonge dans les profondeurs de l'Océan Atlantique le long des côtes américaines Nord et Sud, traverse l'Atlantique Sud pour pénétrer dans l'Océan Indien. Puis, une partie des eaux remonte à l'ouest de l'Australie et le reste dans le Pacifique Sud. Dans le Pacifique Nord, les eaux refont surface en traversant les zones tropicales où elles se réchauffent (Fig 9). Les remontées (upwelling) des eaux profondes ont lieu au large des côtes

Dans l'hémisphère sud, l'eau antarctique de fond (AABW) est une des composantes majeures de la circulation thermohaline. La AABW formée pour l'essentiel en mers de Weddell, de Ross et le long de la côte de la Terre Adélie remplit le fond des trois grands bassins océaniques. L' AABW a trois influences majeures. Tout d'abord, elle contrôle indirectement (et partiellement) l'intensité du Courant Circumpolaire Antarctique (CCA) Ensuite, elle contrôle l'extension en profondeur des masses d'eau intermédiaire (AAIW ou eau antarctique intermédiaire) et de la NADW et enfin, est essentielle à la ventilation profonde de l'Océan Mondial.

¹ Sv ou le sverdrup ne unité de mesure du transport de volume, utilisée presque exclusivement en océanographie pour mesurer les débits des courants océaniques . Il est équivalent à 10⁶ m³/ s.

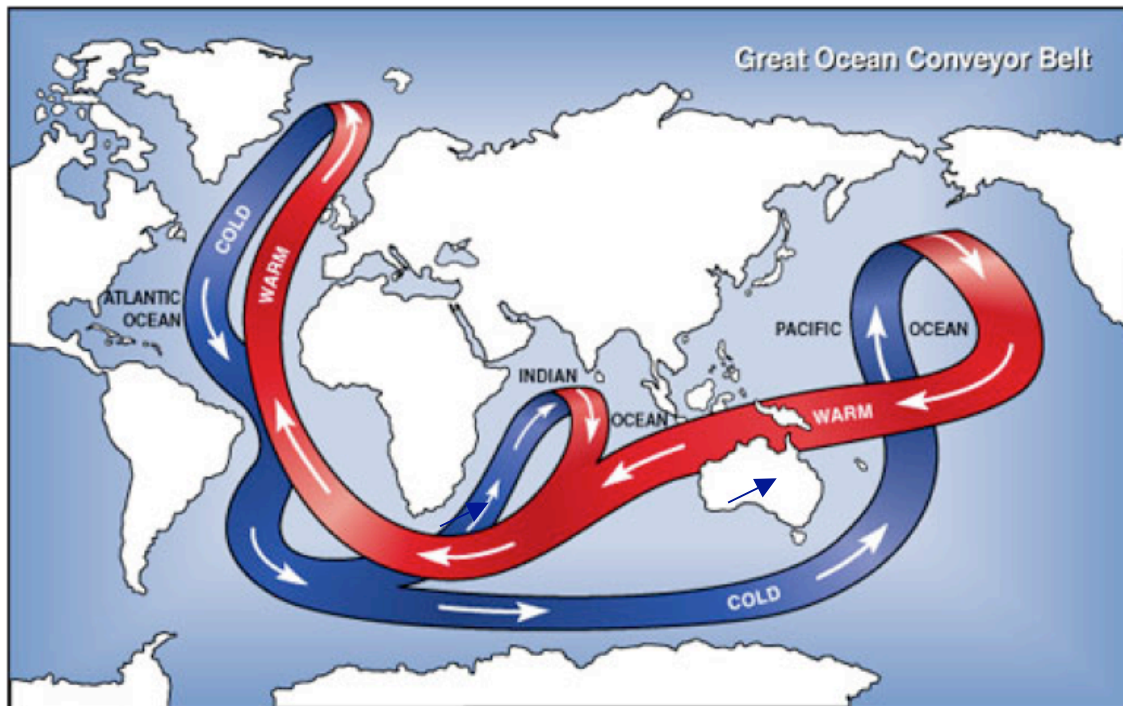


Fig 9 □ Schéma illustrant la circulation thermohaline. Ce schéma montre l'effet général sur la circulation verticale des courants chauds et froids.

Pour conclure, les courants de surface et les courants profonds formés sont interconnectés. D'où l'expression imagée de « tapis roulant » (conveyor belt) pour décrire le transport d'eau profonde de l'Atlantique vers le Pacifique et son retour en surface. Par l'intermédiaire de ces courants, l'océan assure un transport de chaleur de l'équateur vers les pôles aussi important que l'atmosphère et joue donc un rôle essentiel pour la régulation du climat.

1.4 Tectonique continentale en bordure de l'Océan indien

Durant le Cénozoïque, la circulation océanique a été modifiée par les nombreuses ouvertures et fermetures de passages océaniques entre les différents bassins provoquées par les mouvements des diverses plaques. La convergence des plaques Eurasienne, Pacifique et Australienne a causé des modifications notoires de ces passages océaniques tout au long du Néogène et du Quaternaire. L'ouverture du Drake Passage entre 30 et 23 Ma et celle du passage de Tasmanie à l'Oligocène ont permis la mise en place du courant Antarctique circumpolaire (ACC) qui est à l'heure actuelle le plus grand en terme de transport de volume.

Plusieurs événements importants ont donc influencé la dynamique océanique de l'Océan Indien : la collision Inde-Asie autour de 55 Ma, la fermeture de la Téthys et la remontée vers le Nord de l'Australie fermant la connexion entre les océans Pacifique et Indien à l'équateur et ouvrant celle au Sud (Fig 10, 11, 12 et 13).

À partir 120 Ma, l'Inde s'est détachée de l'Afrique et a remonté vers le Nord où elle est entrée en collision vers 55-50 Ma avec la plaque Eurasienne (Fig 10). La collision Inde-Asie a provoqué une série de réactions en chaîne et causé la formation et la destruction de bassins sédimentaires dans le domaine du champ de collision. Les changements des taux et des angles de convergence entre les plaques Indienne et Eurasienne ont été le reflet des différentes périodes tectoniques du développement de la partie sud-est asiatique. Beaucoup de données obtenues durant cette dernière décennie ont été examinées et ont donné suite au développement de nombreux modèles pour expliquer l'évolution de l'Himalaya et de ses régions voisines. Tapponnier *et al.*, (1982) ont effectué des expériences sur des blocs en plasticine pour comprendre la déformation intracontinentale et l'évolution du glissement de la faille est-asiatique. Ils ont montré que plusieurs failles senestres avaient été successivement actives. Il est clair selon de nombreuses reconstructions que l'impact de l'Inde sur l'Asie a eu pour conséquence l'extrusion du block Indochine. Cette extrusion a provoqué la consommation de la pré-existante proto-mer de Chine du Sud le long du Nord-Est de Kalimantan et a permis l'éventuelle ouverture du Sud de la mer de Chine le long du Sud de la marge Chinoise. En outre, le déplacement de la Péninsule Malienne, de Sumatra, du système

Sino–Burma -Thaïlande et des blocs du Kalimantan ont produit une succession de bassins allant du Nord de Sumatra au centre de la Thaïlande.

L'évolution de l'Himalaya et de la tectonique des régions voisines a donc été directement liée à la collision continent-continent des plaques Eurasienne et Indienne. L'impact a été évalué entre l'Eocène moyen au début du Miocène (Lee et Lauwver, 1995). Pour absorber le rapprochement entre l'Inde et l'Asie le système a donc été régi par la mise en place d'un chevauchement intracontinental conduisant à l'épaississement de la croûte continentale, et formant ainsi la chaîne himalayenne autour de 20 Ma. En outre, cette poussée continue a provoqué une réorganisation majeure des deux plaques par des déformations internes et de nombreux décrochements intracontinentaux orientés Sud-Est.

Entre la fin de l'Oligocène et le début du Miocène, la Téthys s'est fermée c'est la fin de la connexion entre l'Océan Indien et la mer Méditerranée. La circulation océanique globale allant d'Est en Ouest devient alors Nord-Sud. Au même moment, la remontée de l'Australie vers le Nord a causé l'ouverture progressive du passage de Tasmanie vers 33 Ma (Kennett, 1986) suivie de la fermeture progressive du passage Indonésien créant ainsi les Archipels Indonésiens au Nord de l'Australie (Fig 11): La marge passive de la Nouvelle-Guinée est entrée en collision à l'Est avec le Système d'Arc contenant les Philippines. En outre, le nord de la marge Australienne a commencé à son tour à entrer en collision avec la marge Sud-Est asiatique puis le plateau de Ontong Java avec l'Arc Mélanésien. La remontée continue de l'Australie a provoqué la rotation des blocks Sud-Est Asiatiques (poussée de même vers le sud-Est par le mouvement continu vers le Nord de l'Inde) mais aussi l'accrétion de microcontinents dans cette zone.

Aux alentours de 10-11 Ma, la collision entre la partie Ouest de Sulawesi et la marge Australienne a causé la montée des îles Bali, Lombok et Sumbawa sources d'une activité magmatique importante qui a commencé à 10 Ma pour la partie Est de la Nouvelle-Guinée et autour de 11 Ma pour la partie Ouest Sulawesi et de l'arc d'Halmahera (Hall et al., 2002).

Le mouvement et les limites de plaques ont changé de nouveau à 5 Ma (Fig 12). Une remontée de l'intégralité de Sulawesi avec la formation de chaînes montagneuses dans sa partie Ouest a pu être observée. Il y a 3-5 Ma, l'Australie et la Nouvelle-Guinée étaient 2° à 3° plus au Sud qu'aujourd'hui (Fig 13). Leur collision a provoqué la mise en

place de plusieurs îles telles que Timor, Séram et Halmahera dans les mers de Célèbes, Flores, Banda et Timor, ainsi que l'élévation du plancher océanique depuis 4 Ma. Halmahera, dont la remontée est due à la collision de la Nouvelle-Guinée avec la marge Australienne, était une île beaucoup plus petite avant cette période. La collision de la partie Est de l'Arc de Sunda-Banda et de la marge Australienne a provoqué l'arrêt de l'activité volcanique dans les îles de Wetar, Lirang et Autauro à 3 Ma qui s'est étendue progressivement sur les îles de Romang, Alor et Pantar (Elburg et *al.*, 2005 ; Abbott and Chamalaun, 1981).

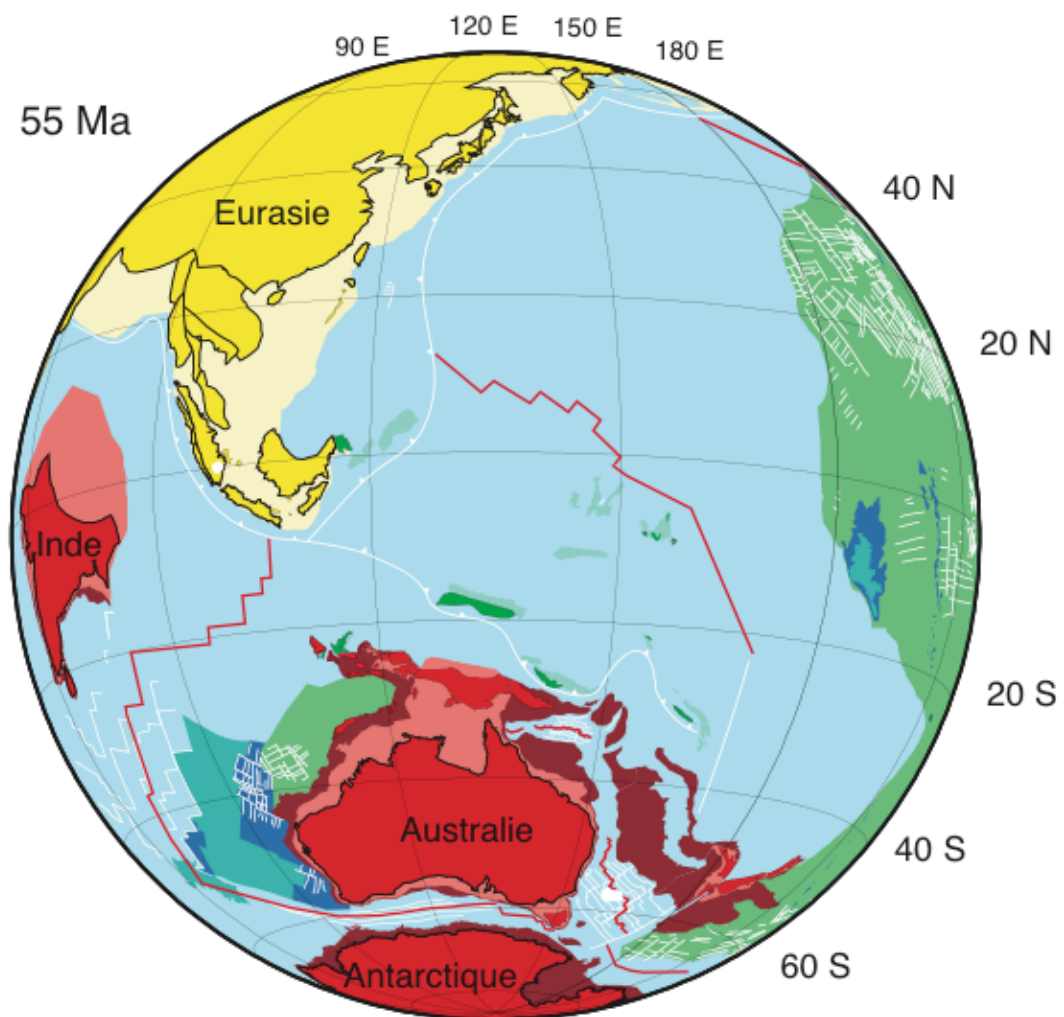


Fig 10: Reconstitution tectonique à 55 Ma (Hall, 2002). Ces reconstitutions ne tiennent pas compte de l'ouverture de la mer de Chine (J. Besse, Communication personnelle).

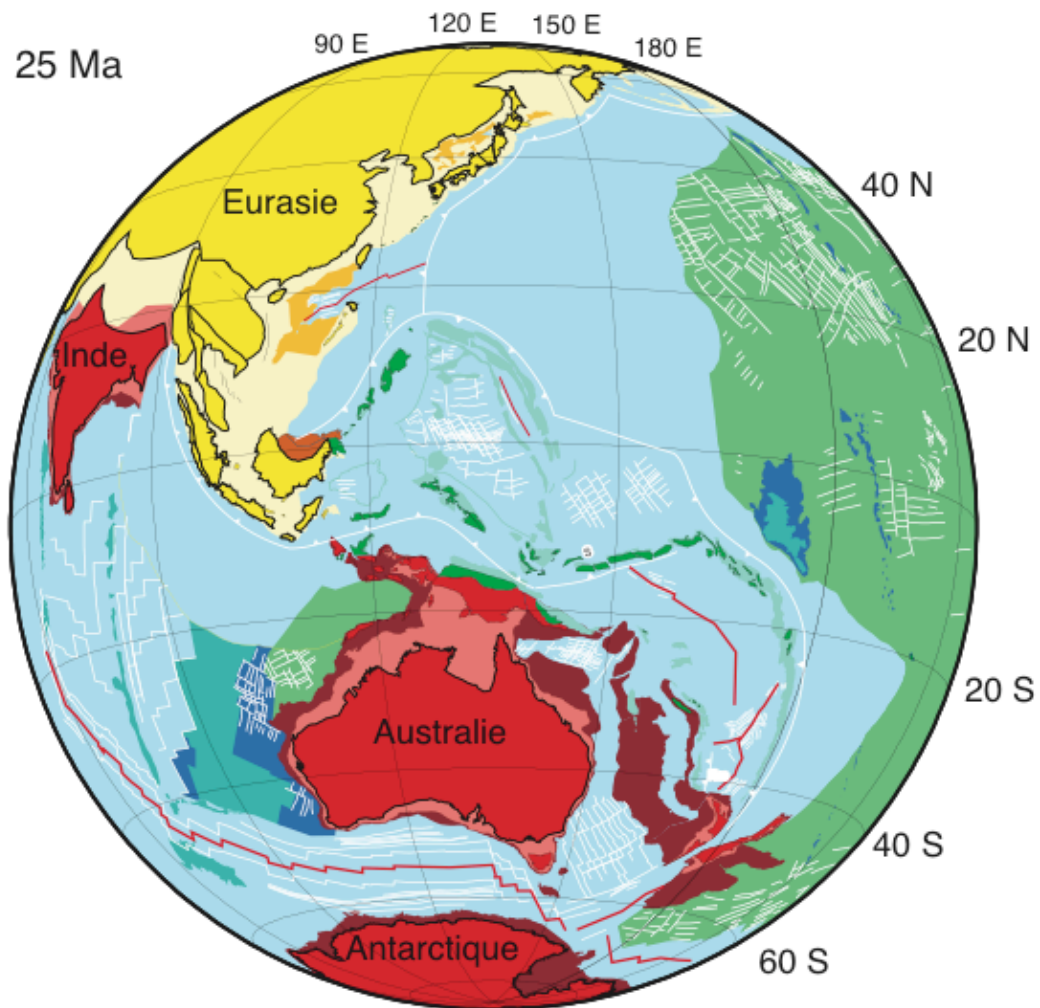


Fig 11 □ Reconstitution tectonique à 25 Ma (Hall, 2002). Ces reconstitutions ne tiennent pas compte de l'ouverture de la mer de Chine (J. Besse, Communication personnelle).

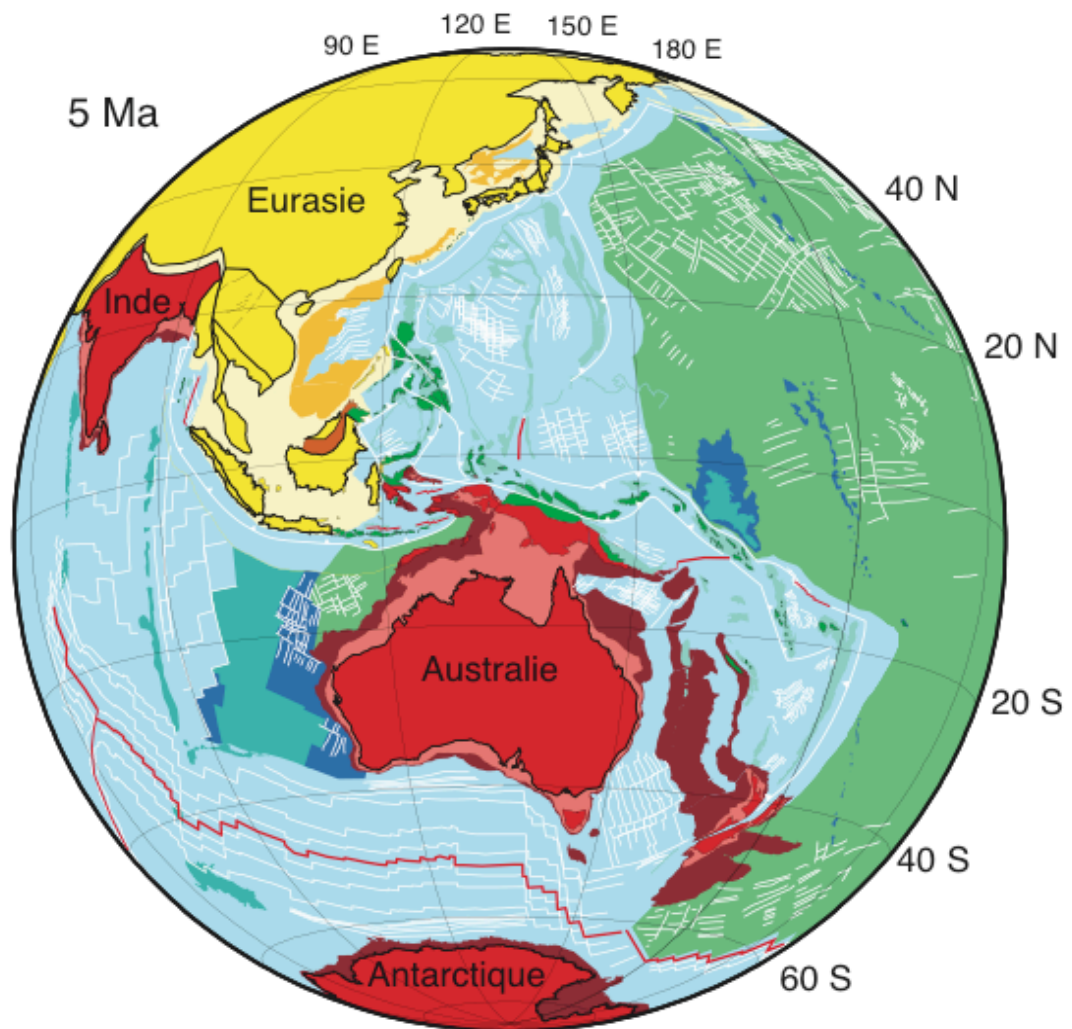


Fig 12 □ Reconstitution tectonique à 5 Ma (Hall, 2002). Ces reconstitutions ne tiennent pas compte de l'ouverture de la mer de Chine (J. Besse, Communication personnelle).

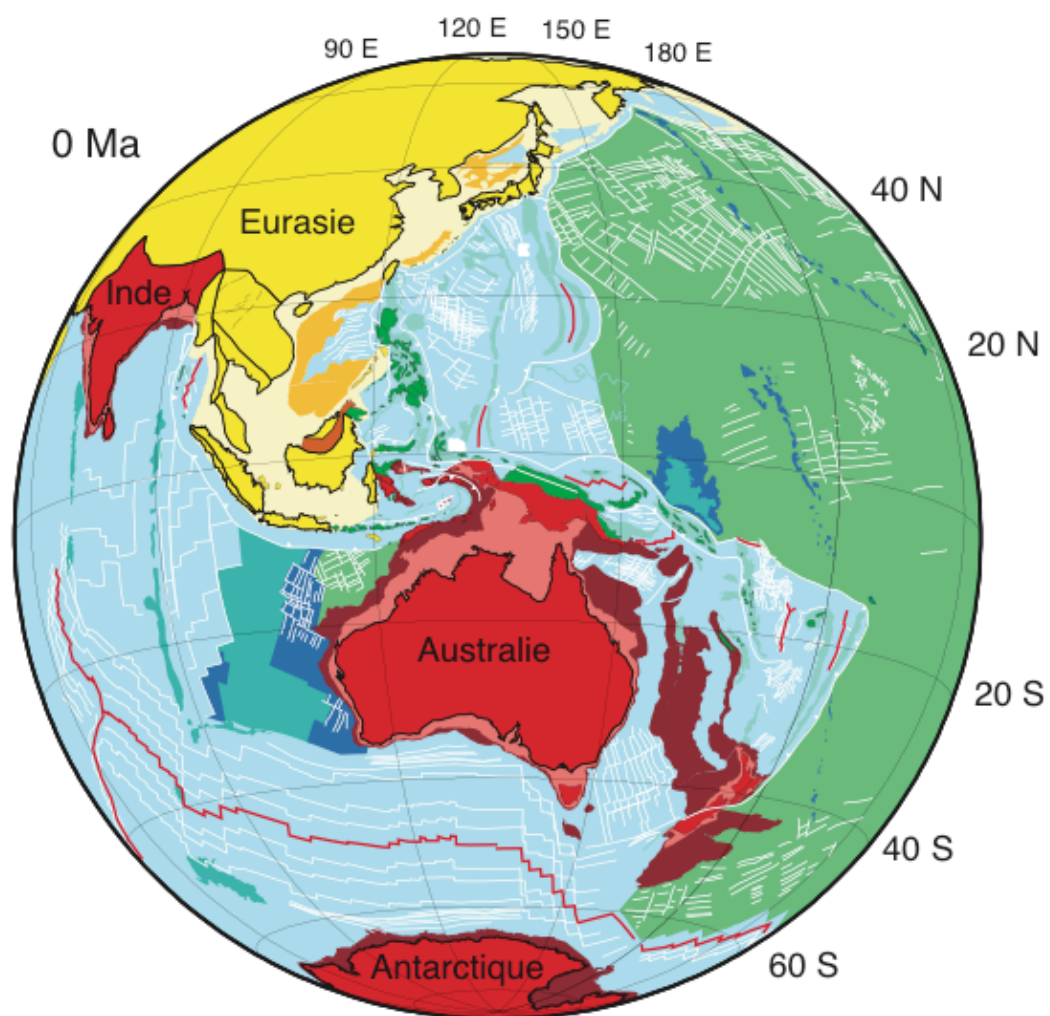


Fig 13 □ Géographie actuelle (Hall, 2002). Ces reconstitutions ne tiennent pas compte de l'ouverture de la mer de Chine (J. Besse, Communication personnelle).

1.5 Les sources potentielles de Nd dans l'Océan Indien

Comme nous l'avons vu, le Nd dans l'Océan, qu'il soit sous forme dissoute ou particulaire, est transporté soit par les vents soit par les fleuves.

Pour identifier les principales signatures isotopiques des sources potentielles en Nd dans l'Océan Indien il est donc nécessaire de regarder les continents entourant cet océan en analysant l'origine et la direction des vents et des fleuves. Cinq sources majeures peuvent être décrites (Fig 14) : l'Himalaya (1), les Arcs Indonésiens (2), l'Australie (3), l'Afrique (4) et l'Antarctique via l'ACC (5).

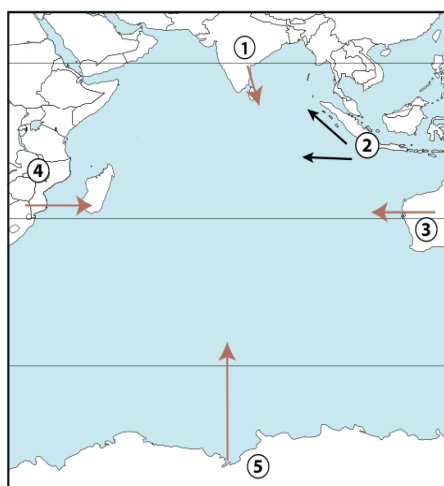


Fig 14: carte des cinq sources majeures de Nd dans l'Océan Indien

1.5.1 L'Himalaya

Dans le Nord-Est de l'Océan Indien, l'apport éolien est relativement faible par rapport à l'apport terrigène provenant du système des fleuves Ganges-Brahmapoutre (Fig 15) (dans notre étude, nous ne tiendrons pas compte de l'apport en Nd de l'Indus au vu de la distance entre les sites étudiés et ce fleuve).

L'étude des taux de sédimentation dans l'embouchure du système Ganges-Brahmapoutre (Métivier et *al.*, 1999), ainsi que la signature isotopique en ϵ_{Nd} des sédiments de la Baie du Bengale (France-Lanord et *al.*, 1993) et celle des formations

Himalayennes (France-Lanord et Le Fort, 1988 □ Bouquillon *et al.*, 1990 □ Goldstein, 1988 □ Parrish *et al.*, 1992 □ Scaillet *et al.*, 1990 □ Vidal *et al.*, 1984 □ Deniel, 1985) ont été source d'informations sur l'évolution de l'érosion du système Himalaya-Tibet ainsi que sur la mise en place des différentes entités.

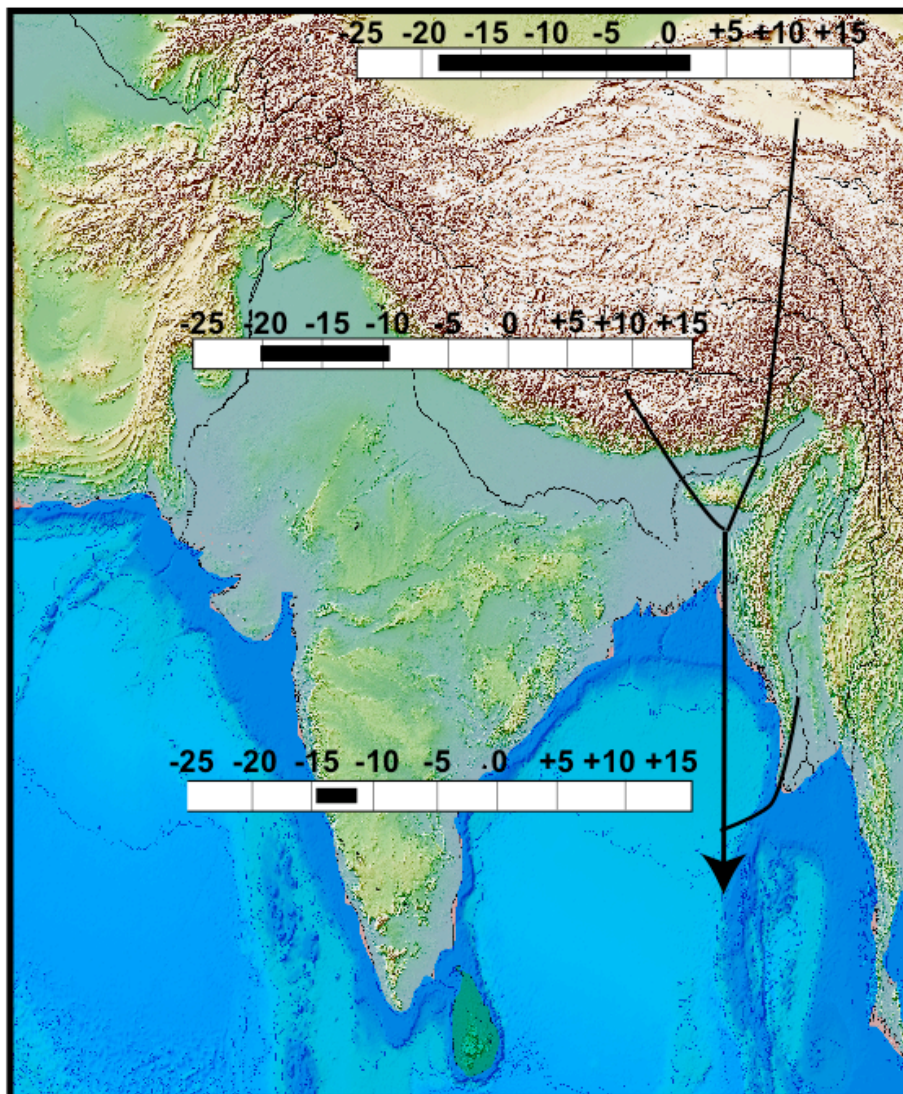


Fig 15 □ Carte topographique de l'Inde, l'Himalaya et le Tibet. Sont présentées les gammes de variations isotopiques en Nd de la chaîne Himalayenne et du plateau Tibétain (France-Lanord et Le Fort 1988 □ Bouquillon *et al.*, 1990 □ Goldstein 1988 □ Parrish *et al.*, 1992 □ Scaillet *et al.*, 1990 □ Vidal *et al.*, 1984). La pointe de la flèche noire correspond à l'apport en Nd du Ganges, du Brahmapoutre et de l'Irrawaddy dans la baie du Bengal (laboratoire de Géochimie-Cosmochimie, IPGP, données non publiées).

Les séries Néogène du cône du Bengale sont caractérisées par une succession de grès, de limons et d'argiles. Plus on s'éloigne de la zone d'embouchure en se dirigeant vers le Sud-Ouest, plus la proportion d'argiles augmente. Métivier *et al.*, (1999) ont calculé le taux d'accumulation moyen du cône du Bengale en km^3/Ma pour une période comprise entre 58 Ma et l'actuel (Fig 16). Entre 58 et 37 Ma, le taux d'accumulation moyen est uniforme et a pour valeur $1.105 \text{ km}^3/\text{Ma}$. Vers la fin de l'Oligocène (30 à 24 Ma) les taux diminuent légèrement puis doublent durant le Miocène (24 à 5 Ma). Au Pliocène, les dépôts progressent vers le Sud, c'est une période d'accumulation très rapide où le taux atteint des valeurs moyennes de $4.105 \text{ km}^3/\text{Ma}$. Pour finir, au Quaternaire, les taux d'accumulation sont du même ordre de grandeur qu'au Pliocène voire légèrement supérieur ($4,5 \text{ } 105 \text{ km}^3/\text{Ma}$). Le taux moyen d'accumulation dans la baie du Bengale est donc représenté par une forme exponentielle, caractérisée par un faible taux avant le début de l'Oligocène (15 Ma après le début de la collision) puis par une rapide augmentation dont la valeur maximale est atteinte au Quaternaire (cette dernière a cependant été remise en cause récemment par Peter Clift qui, par l'étude des sédiments du cône de l'Indus en mer d'Arabie, suggère une augmentation brutale vers 8 Ma). Cette observation est en accord avec l'idée d'une chaîne Himalayenne jeune de moins de 25 Ma dont l'érosion directement liée aux moussons se retranscrit par la quantité de matériel apporté par les fleuves dans la baie du Bengale

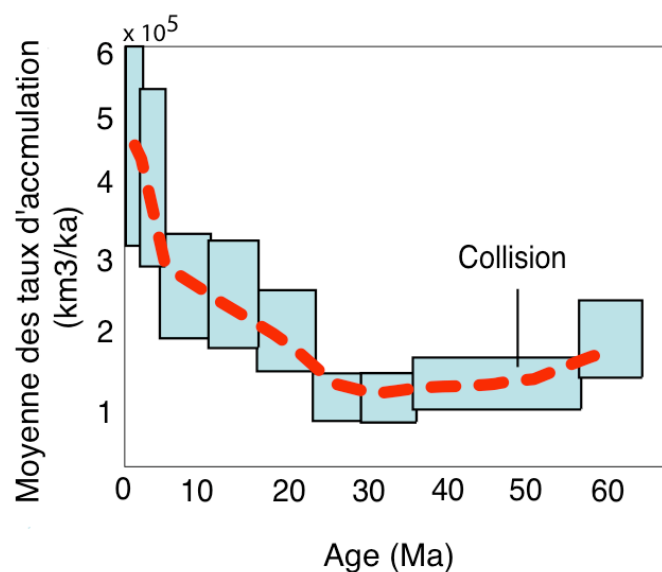


Fig 16: Moyenne du taux d'accumulation de sédiments (Km^3/ka) dans la Baie du Bengale au cours des 60 derniers millions d'années.. Les boîtes correspondent à l'incertitude sur le calcul (Métivier *et al.*, 1999)

La plupart du matériel terrigène déposé dans le cône du Bengale provient principalement de l'Himalaya (Curry et Moore, 1971; Ingersoll et Suczek, 1979; Ramstein et al., 1997). Les valeurs en ϵ_{Nd} des séries High Himalayan Cristalline (ou HHC) varient de -10 à -18, celles de séries tibétaines sont plus étalées avec des ϵ_{Nd} allant de 2 à -17 et pour finir les roches du Centre du Népal (ou Lesser Himalaya) sont très peu radiogéniques et présentent un ϵ_{Nd} moyen de -25 (France-Lanord and Le Fort, 1988; Bouquillon et al., 1990; Goldstein, 1988; Parrish et al., 1992; Scaillet et al., 1990; Vidal et al., 1984; Deniel, 1985). France-Lanord et al., (1993) ont montré par l'étude de sédiments marins provenant d'un site ODP (LEG 116) foré dans le cône du Bengale que le matériel terrigène du Cône du Bengale est essentiellement dérivé des séries HHC. L' ϵ_{Nd} de la phase particulaire des grands fleuves débouchant dans la zone du cône du Bengale a été analysée au laboratoire de Géochimie-Cosmochimie de l'IPGP. Les valeurs moyennes en ϵ_{Nd} obtenues pour le Ganges sont de -14,3, pour le Brahmapoutre de -13,5 et pour l'Irrawaddy de -14,4. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus par France-Lanord et al., (1993) et correspondent à une source provenant essentiellement de la série des HHC.

1.5.2 Les Arcs Indonésiens

Les signatures isotopiques en Nd des masses d'eau de la partie Nord-Est de l'Océan Indien sont influencées par l'érosion des Arcs Indonésiens (Dia et al., 1992; Jeandel et al., 1993; 1998). Whitford et al., (1981) ont étudié la composition isotopique en Nd de laves provenant des arcs de Java et de Banda (Fig 17). Les valeurs en ϵ_{Nd} obtenues varient entre +3,16 et -1,52 pour l'arc de La Sonde et entre -4,25 et -0,9 pour l'arc de Banda. Les valeurs moins radiogéniques des laves de l'arc de Banda sont le reflet d'une contamination du manteau sub-arc par du matériel continental subducté (probablement des sédiments détritiques)

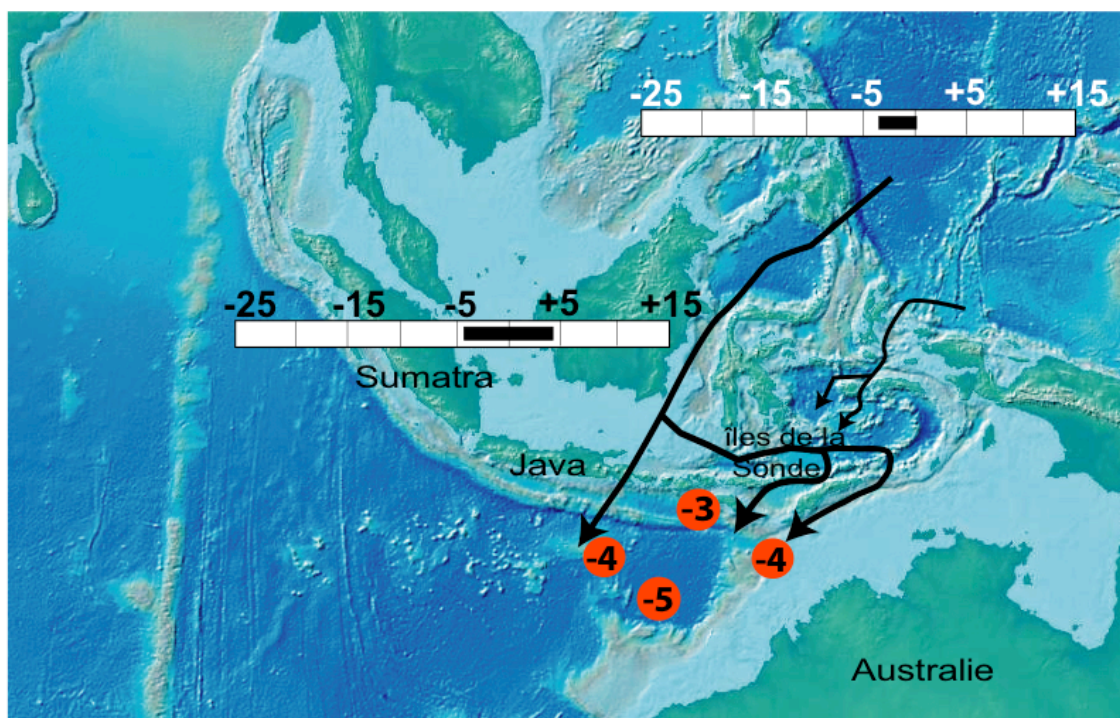


Fig 17 □ Carte topographique de l'Archipel Indonésien. Sont présentées les gammes de variations isotopiques en Nd des arcs indonésiens (Whitford *et al.*, 1981) et celles des masses d'eau venant du Pacifique (Ling *et al.*, 1997). Les flèches en noires correspondent à la circulation océanique actuelle dominante dans cette région et les ronds rouges aux valeurs moyennes de l'eau de mer de surface relevée dans quatre stations (Jeandel *et al.*, 1998).

Nous avons vu précédemment, que la remontée vers le nord de l'Australie et le déplacement vers le Sud-Est de blocs asiatiques ont permis la création de l'Archipel Indonésien. Cet arc volcanique a connu différentes phases d'évolution avec la création de nouvelles îles entre 20 et 3 Ma. Par conséquent, la mise en place d'arcs volcaniques indonésiens étalée sur différentes périodes (Hall, 2002), leurs activités plus ou moins intenses au cours du temps et la remontée du plancher océanique dans cette zone ont dû modifier les signatures isotopiques en Nd des masses d'eau passant au travers de cet archipel au cours des derniers 25 Ma.

L'apport de Nd provenant de l'Océan Pacifique varie peu, c'est lors du passage par les îles que la concentration en Nd de la masse d'eau augmente. De ce fait, le contenu en Nd de la masse d'eau entrant dans l'Océan Indien par la partie Est-

équatoriale a constamment été modifié au cours du temps et les signatures isotopiques en Nd des sédiments du Nord-Est de l'Océan Indien doivent en avoir un enregistrement.

1.5.3 L'Australie

L'Australie est le continent le plus aride après l'Antarctique. Environ 40% des zones de ce continent sont occupées par des champs de dunes et des déserts (Fig 18). Du fait de son aridité mais aussi de sa forte variabilité climatique, un transport actif des poussières australiennes a lieu au sein même du continent des zones arides et semi-arides vers les marges humides et les océans.

L'Australie est caractérisée par une composition isotopique en Nd extrêmement variable. Les valeurs en ϵ_{Nd} des poussières australiennes couvre une grande gamme comprise entre -3 à -15 (Grousset et *al.*, 1992; Revel-Rolland et *al.*, 2006). Ceci est dû à la grande diversité géologique de ce continent. En effet, les parties Centrale et Ouest sont principalement représentées par de vieux cratons âgés de 1,5 à 3 Ga ($\epsilon_{Nd} < -20$). Tandis que dans la partie Est, les sédiments Post-Paléozoïque et les provinces volcaniques récentes, recouvrant une large zone du socle Paléozoïque, sont beaucoup plus radiogéniques. Par exemple, les roches de la New England Fold Belt (NEFB), principalement des basaltes tertiaires, ont des $\epsilon_{Nd} > 0$ et les granites permien des $\epsilon_{Nd} \approx -5$. Au Nord-Est, la lithologie du Lac d'Eyre est dominée par des roches Tertiaires provenant du volcanisme intraplaques dont la valeur moyenne en ϵ_{Nd} est de -3 (Fig 18). En outre, la variabilité isotopique se retranscrit dans les fleuves du bassin de Murray-Darling situés au Sud-Est du continent. Ils contiennent des sédiments argileux dont les ϵ_{Nd} varient entre $+1,4$ et -12 (Revel-Rolland et *al.*, 2006). Ces valeurs sont le reflet des différentes zones de drainage de ces fleuves

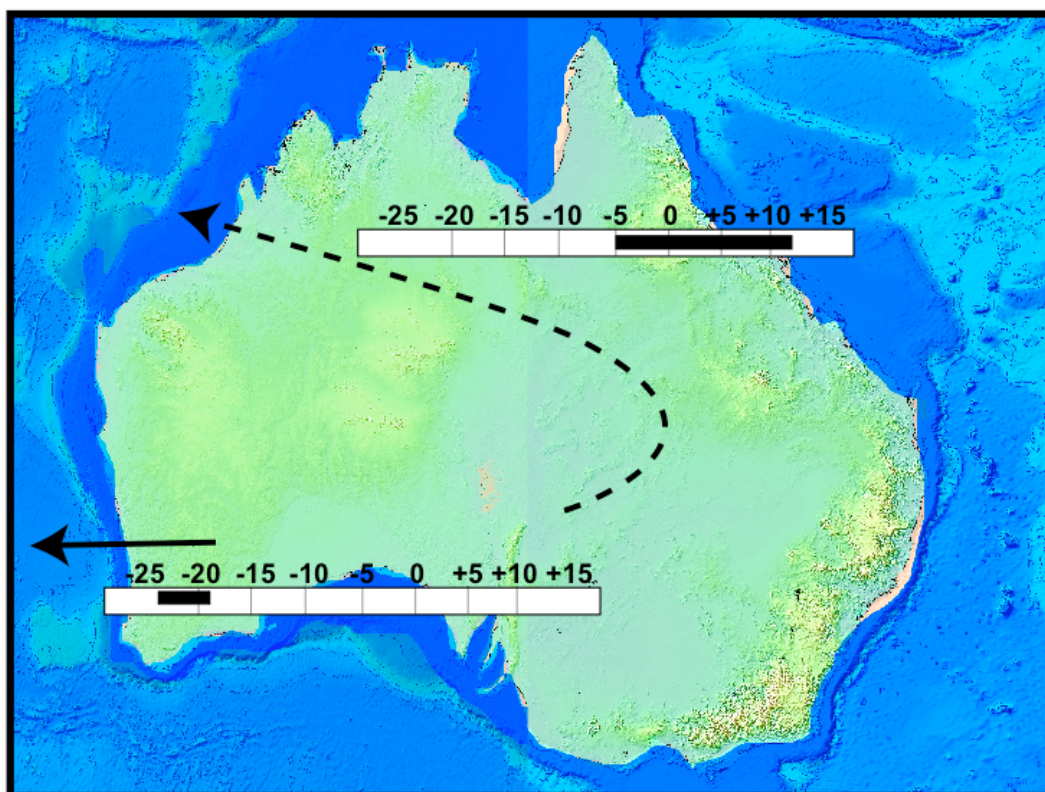


Fig 18: Carte topographique de l'Australie. Sont présentées les gammes de variations isotopiques en Nd des zones drainées par le fleuve Murchison (flèche noire Laboratoire de Géochimie-Cosmochimie, IPGP, données non publiées) et les zones balayées par les vents d'ouest (flèche noire en pointillée Grousset *et al.*, 1992 Rever-Rolland *et al.*, 2006 Hesse *et al.*, 2003).

La question qui se pose alors est de savoir quelles sont les contributions des différentes zones dans les poussières éoliennes déposées dans l'Océan Indien et par conséquent de savoir leurs provenances géographiques et le chemin qu'elles empruntent.

Deux chemins de transport de poussières en Australie ont été identifiés (Bowler, 1976). Le premier associé à un système de vents d'Ouest dans le Sud-Est du continent. Ce chemin qui est le plus intense et bien connu, apporte des particules poussiéreuses du Sud de l'Australie vers l'Océan Pacifique en passant par la Nouvelle-Zélande. Le deuxième est associé à un système de vents d'Est au Nord-Ouest du continent (Fig 18). Ce chemin, moins bien connu que le premier est le seul qui puisse avoir un impact sur l'Océan Indien puisqu'il transporte des poussières de l'Australie vers la partie Est de cet océan. La source des poussières est moins bien connue, cependant, une origine du

Désert de Simpson associée à la zone du lac d'Eyre sont les plus probables (Revel-Rolland et *al.*, 2006)

Peu d'études ont tenté de caractériser la valeur isotopique en Nd des fleuves Australiens. Au laboratoire de Géochimie-Cosmochimie de l'IPGP, la phase particulière de trois fleuves Australiens a été analysée (données non publiées). Les données obtenues sur les fleuves Murray et Manning situés au Sud-Est de l'Australie sont respectivement de $-4,7$ et $-0,3$. Cependant, l'apport de ces deux fleuves dans le bilan du Nd de l'Océan Indien est inexistant. Le troisième fleuve étudié est le fleuve Murchison situé à l'ouest de l'Australie. Il se déverse dans l'Océan Indien à l'extrême Sud-Est du bassin de Wharton et a pour valeur $-22,2$ (donnée en accord avec la géologie de la région de type cratonique).

La quantité de données sur les fleuves étant faible et le réseau hydrologique dans la partie Ouest de l'Australie étant peu développé contrairement à la partie Est, l'impact des fleuves sur le bilan en Nd de l'Océan Indien semblerait au premier abord négligeable.

1.5.4 L'Afrique

L'Afrique possède, tout comme l'Australie, de nombreux déserts (Fig 19). Les déserts Africains sont sources de particules éoliennes qui, selon la force et la direction des vents, vont se déplacer vers l'Océan Atlantique, la mer Méditerranéenne ou l'Océan Indien.

La partie Nord-Est de l'Afrique est soumise à l'heure actuelle à un système de vents Nord-Ouest (ou northwesterlies) localisé sur l'Ethiopie, le Yemen et l'Est du Rift Valley Africain. Ces vents rejoignent en mer d'Arabie les moussons Sud-Ouest estivales et Nord-Est hivernales. Les zones balayées par les Northwesterlies ont eu des histoires tectoniques et magmatiques distinctes. Par conséquent leurs signatures isotopiques le sont aussi (Fig 19). On distingue tout d'abord localement de la croûte continentale Archéenne ($-20 < \epsilon_{Nd} < -13$) puis le bouclier Nubien-Arabique mis en place lors de l'orogénèse Pan-Africaine ($+5,4 < \epsilon_{Nd} < +18$) et des zones volcaniques dont l'âge varie entre le Mésozoïque et l'actuel ($\epsilon_{Nd} > 0$). Il est important de noter que parmi ces zones

volcaniques de grandes provinces basaltiques, les Trapps d'Éthiopie, se sont mises en place autour de 30 Ma (voir par exemple Touchard, 2004).

Les westerlies touchent le sud de l'Afrique (Oort, 1983) entre 20°S et 40°S. Ces vents transportent des poussières désertiques provenant principalement du Désert de Namibie et de Kalahari dont les valeurs en ϵ_{Nd} proches des valeurs australiennes, varient entre -3 et -21 (Grousset *et al.*, 1992).

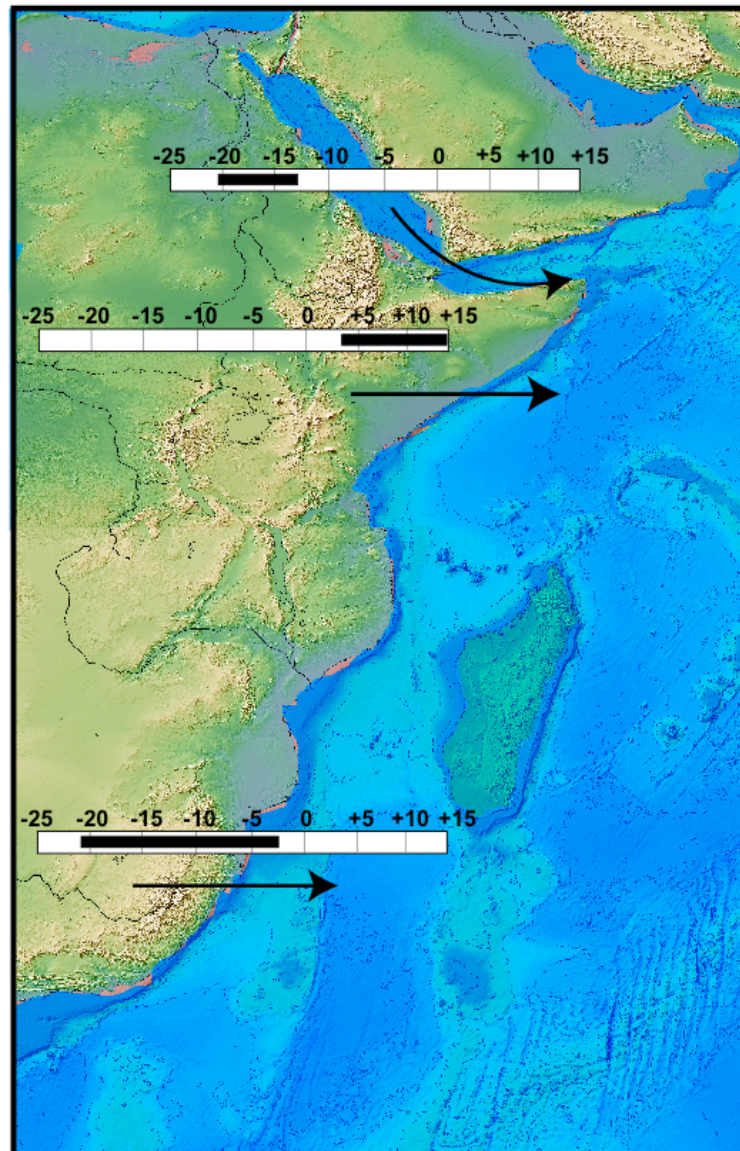


Fig 19 Carte topographique de l'Afrique de l'Est. Sont présentées les gammes de variations isotopiques en Nd des différentes sources potentielles africaines (déserts de Namibie et de Kalahari, Trapps d'Ethiopie, bouclier Pan-Africain). Les flèches noires correspondent au flux de particules éoliennes dirigées vers l'Océan Indien. (Grousset *et al.*, 1992 Jung *et al.*, 2004 Touchard, 2004) .

Hovan et Rea (1992) ont estimé le flux de poussières provenant de ces régions arides en étudiant les sédiments marins de différents Sites ODP (752, 756, 757) situés loin de l'impact des fleuves, des turbidites et des dépôts volcaniques afin de ne caractériser que le transport éolien. Leur étude a montré que tous les sites étudiés avaient été sous l'influence de ces vents pendant une période minimale de 20 Ma au cours de leur remontée vers le Nord et que la composition minéralogique des argiles avait très peu évolué au cours du Cénozoïque (confirmant une unique source depuis 60 Ma). Cependant, la quantité de flux particulaire calculée a montré une baisse à la limite Paléocène/Eocène qui est en accord avec une intensification de l'aridité dans les régions désertiques sud africaines durant cette période (Van de Zinderen Bakker, 1975). Ce flux estimé à 10 mg/cm² par an diminue de moitié. Il semble donc que les vents d'Ouest du Sud de l'Afrique amènent une très faible quantité de particules éoliennes depuis 34 Ma.

L'impact de l'Afrique sur le bilan en Nd de l'Océan Indien s'est donc fait ressentir principalement par le système éolien. Les sites situés sur le passage de ces vents dont la latitude couvre un large champ ont très probablement enregistré des variations dans les apports des particules éoliennes africaines, qui sont restées sous forme particulaire ou ont été dissoutes durant leur transport.

1.5.5 L'Antarctique

La composition isotopique du continent Antarctique a été estimée en analysant les moraines de la Terre Adélie et les roches (Grousset et *al.*, 1992). Les valeurs en ϵ_{Nd} sont non radiogéniques pour les roches avec un ϵ_{Nd} variant entre -25 à -47. Au contraire, les moraines Antarctiques montrent des valeurs plus radiogéniques dont la moyenne est de -10.

L'apport de ce matériel dans l'Océan Indien se fait au travers de la masse d'eau froide l'ACC (antarctique circumpolaire) localisée aux basses latitudes qui s'étend vers l'Océan Indien équatorial par une masse d'eau antarctique intermédiaire, la AAIW.

1.6 Présentation de la problématique

1.6.1 La problématique

La composition isotopique du Nd dans l'Océan est encore un outil récent et son potentiel est donc assez mal connu. Comme nous l'avons vu, la composition isotopique de Nd en un point de l'Océan peut refléter soit le changement de masse d'eau (évolution de l'océanographie) soit un changement de l'isotopie de la masse d'eau considérée (évolution du mélange entre les différentes sources reflétant des changements dans l'érosion ou le transport depuis des sources).

Après avoir décrit la circulation actuelle et la tectonique continentale autour de l'Océan qui, on le sait, a changé fortement la circulation océanique entre le Pacifique et l'Indien depuis 30 MA, nous nous sommes attachés à décrire et à évaluer les différentes sources de Nd potentielles. Avec ces cartes en main et pour comprendre la puissance et les limites de la stratigraphie isotopique du Nd, nous avons traité deux problèmes qui reflètent chacun l'une des faces de cet outil : l'érosion et la paléocéanographie. Ces deux thématiques nous ont fait travailler sur des échelles de temps différentes :

1) En étudiant les variations glaciaires-interglaciaires dans le sud du golfe du Bengale, nous avons pu avoir accès aux variations de l'érosion du système Himalaya-Tibet. La Baie du Bengale est une source potentielle d'information. En effet, son développement est la conséquence de la collision entre l'Inde et l'Asie ainsi que de l'élévation de la chaîne Himalayenne et du plateau Tibétain. Le cône du Bengale a enregistré l'évolution de l'érosion Himalayenne au cours du temps (France-Lanord et al., 1993). Par conséquent, les sédiments marins à proximité du cône du Bengale permettent d'avoir un enregistrement continu de l'histoire de l'érosion Himalayenne. Nous avons donc étudié en particulier le Site 758, proche de la baie du Bengale puis le Site 757 localisé plus au Sud de ce dernier afin de déterminer jusqu'où l'érosion de la chaîne Himalayenne a pu être perçue (article 1 ; Chapitre IV).

2) L'étude de l'évolution à long terme de la circulation océanique dans l'Océan indien nous a permis de mieux comprendre la dynamique de l'Océan Indien au Miocène

et de répondre à une question encore débattue à l'heure actuelle qui est l'âge de fermeture du passage Indonésien. Cette fermeture a causé une réorganisation majeure de la circulation océanique dans l'Océan Indien au Miocène.

Durant la remontée vers le Nord de l'Australie, le passage entre l'Océan Indien et le Pacifique a connu une restriction progressive ayant provoqué une modification des échanges des masses d'eau entre les océans Pacifique et Indien. En effet, la complexité de la tectonique dans la région des arcs Indonésiens rend difficiles les reconstitutions tectoniques. Certaines études ont suggéré un arrêt de la circulation profonde entre 18 et 14 Ma (Kennet et al., 1985 ; Linthout et al., 1997) avec une fermeture totale du passage entre 10 et 7,5 Ma (Linthout et al., 1997). D'autres études ont proposé une fermeture encore plus récente autour de 4 Ma (Nishimura and Suparka, 1997 ; Lee and Lawer, 1995), liée à l'émergence de l'Archipel Indonésien et en particulier de l'île d'Halmahera (Molnar et Cane, 2001).

Jusqu'à présent il a donc été difficile de trancher entre les différents âges de fermeture du passage Indonésien proposés par les études paléotectoniques. Par l'étude des isotopes du Nd, nous proposons d'apporter une information complémentaire permettant de résoudre cette question et de mieux comprendre l'évolution de la circulation océanique équatoriale indienne au Miocène. Nous avons analysé sur 30 Ma la signature isotopique en Nd de sédiments marins de quatre sites ODP situés de part et d'autre du passage Indonésien. Nous avons choisi un site localisé dans l'Océan Pacifique (Site 807), proche de l'Archipel Indonésien et trois sites localisés entre 18°S et 5°N dans l'Océan Indien dont deux dans la partie Nord-Est (Site 758 et 757) et un dans la partie Nord-Ouest (Site 707). Ce dernier site a été étudié afin de déterminer si le signal de la fermeture du passage Indonésien pouvait être enregistré à plusieurs milliers de kilomètres des arcs Indonésiens (article 2, Chapitre V).

1.6.2 Plan de thèse

La thèse s'articule en quatre chapitres distincts. Dans le chapitre 2 sont présentés les sites étudiés au cours de ce travail. Nous y présentons la reconstitution paléogéographique des sites, leur stratigraphie ainsi que le pas d'échantillonnage choisi pour chacun d'entre eux. Dans le troisième chapitre, j'expose la technique chimique et

analytique mise au point. Dans cette partie, je présente les différentes techniques de datations utilisées pour nos échantillons. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des variations de la composition isotopique en Nd de l'eau de mer sur une petite échelle de temps (variations glaciaire-interglaciaire) afin d'estimer la relation entre l'érosion Himalayenne et le Climat (Chapitre IV, article 1). Dans le cinquième chapitre, j'aborde l'étude à grande échelle de la dynamique de l'Océan Indien sur 30 Ma (chapitre V, article 2) qui est étroitement reliée au passage Indonésien et à la tectonique qui lui est associée. Enfin, dans un dernier chapitre, nous concluons cette thèse en rappelant les principaux résultats de notre travail et en proposant un certain nombre de perspectives.

Par ailleurs, j'ai présenté en annexe un autre aspect de l'utilisation des isotopes du Nd. L'étude des variations isotopiques en Néodyme a pu aussi être appliquée à d'autres types de matériaux tels que du matériel détritique continental. J'ai collaboré avec Brian Carter-Stiglitz de l'Institut for Rock Magnetism (IRM) de l'Université du Minnesota pour définir les sources de Loess Argentin au cours des stages isotopiques MIS 4-5 (équivalent à 60-140 ka) en utilisant différents outils dont l'analyse isotopique en Nd des Loess. Il a fallu utiliser une nouvelle technique chimique qui a posé de nombreuses difficultés. Les résultats obtenus ont été décisifs pour évaluer les différentes hypothèses proposées par l'étude des propriétés magnétiques des roches et montrer que les différences de minéralogie et de valeurs isotopiques en Nd des Loess d'Argentine avaient pour origine un changement de l'intensité de la mousson estivale au Sud de l'Amérique et non un changement de sources durant cette période de temps.

Références

- Abbott, M. J. and F. H. Chalalaun, 1981. Geochronology of some banda arc volcanics. The Geology and Tectonics of Eastern Indonesia, Geological reserach and DEvelopment Centre, Spec. Pub. 2: 253-268.
- Albarede, F., Dautel, D. and Goldstein, S.L., 1988. Nd isotopic composition of Mn nodules from the Indian Ocean and the Nd balance of seawater. Chemical Geology, 70(1-2): 194.
- Albarede, F., Goldstein, S.L. and Dautel, D., 1997. The neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(6): 1277-1291.
- Bertram, C.J. and Elderfield, H., 1993. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(9): 1957-1986.
- Bouquillon, A., Champley, H. and Fröhlich, F., 1989. Sédimentation argileuse au Cénozoïque supérieur dans l'Océan Indien Nord-oriental. Oceanologica Acta, 12: 133-147.
- Bouquillon, A., France-Lanord, C., Michard, A. and Tiercelin, J.-J., 1990. Sedimentology and isotopic chemistry of the bengal fan sediments: the denudation of the Himalaya. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 116.
- Bowler, J.M., 1976. Aridity in Australia: age, origins and expression in aeolian landforms and sediments. Earth-Science Review, 12: 279-310.
- Burton, K. W., H.-F. Ling, et al., 1997. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. Nature 386: 382-385.
- Burton, K.W. and Vance, D., 2000. Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay Bengal recorded by planktonic foraminifera. Earth Planetary Science Letters, 176: 425-441.
- Curray, J.R. and Moore, D.G., 1971. Growth of the bengal deep-sea fan and denudation of the Himalayas. Geological Society American Bulletin, 82: 563-572.
- Deniel, C., 1985. Apport des isotopes du Sr, du Nd et du Pb à la connaissance de l'âge et de l'origine des leucogranites himalayens. Exemple du Manaslu (Himalaya, Népal). Thesis Thesis, université de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France.
- Dia, A., Dupre, B. and Allegre, C.J., 1992. Nd isotopes in Indian Ocean sediments used as a tracer of supply to the ocean and circulation paths. Marine Geology, 103(1-3): 349-359.
- Elburg, M.A., Foden, J.D., van Bergen, M.J. and Zulkarnain, I., 2005. Australia and Indonesia in collision: geochemical sources of magmatism. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 140(1-3): 25-47.
- Elderfiel, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 325: 105-126.
- France-Lanord, C., Derry, L. and Michard, A., 1993. Evolution of the Himalaya since Miocene time: isotopic and sedimentological evidence from the Bengal Fan. Geological Society Special Publication, 74: 603-621.
- France-Lanord, C. and Le Fort, P., 1988. Crustal melting and granite genesis during Himalayan collision orogenesis. Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences, 79: 183-195.

- Frank, M. and R. K. O'Nions, 1998. Sources of Pb for Indian Ocean ferromanganese crusts: a record of Himalayan erosion?. *Earth and Planetary Science Letters* 158(3-4): 121-130.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: tracers of the past ocean circulation and erosional input. *Reviews of geophysics*, 40(1): 1 à 40.
- Frank, M., Whiteley, N., van de Flierdt, T., Reynolds, B.C. and O'Nions, K., 2006. Nd and Pb isotope evolution of deep water masses in the eastern Indian Ocean during the past 33 Myr. *Chemical Geology. Special Issue in Honour of R.K. O'Nions*, 226(3-4): 264-279.
- Goldstein, S.L., 1988. Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental crust and the mantle. *Nature*, 336: 733-738.
- Goldstein, S. J. and S. B. Jacobsen (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and sr in seawater. *Chemical Geology* 66: 245-272.
- Goldstein, S. L. and S. R. Hemming (2003). Long-lived isotopic tracers in oceanography, plaeoceanography and ic sheet dynamics. *Treatise on Geochemistry* 6 Elsevier, Oxford: 453-489.
- Grousset, F.E. et al., 1992. Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18k.y. B.P.: Isotopic constraints on origins. *Earth and Planetary Science Letters*, 111: 175-182.
- Hall, R., 2002. Cenozoic geological and plate tectonic evolution of SE Asia and the SW Pacific: computer-based reconstructions, model and animations. *Journal of Asian Earth Sciences*, 20: 353-431.
- Hesse, P.P. and McTainsh, G.H., 2003. Australian dust deposits: modern processes and the Quaternary record. *Quaternary Science Reviews* Loess and the Dust Indicators and Records of Terrestrial and Mari ne Palaeoenvironments (DIRTMAP) database, 22(18-19): 2007-2035.
- Hovan, S.A. and Rea, D.K., 1992a. The Cenozoic record of continental mineral deposition on broken and ninestyeast ridges, Indian Ocean: Southern African aridity and sediment delivery from the Himalayas. *Paleoceanography*, 7(6): 833-860.
- Ingersoll, R.V. and Suczek, C.A., 1979. Petrology and provenance of Neogen sand from Nicobar and Begal Fans, DSDP Sites 211 and 218. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49: 1217-1228.
- Jeandel, C., 1993. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3-4): 581-591.
- Jeandel, C., Thouron, D. and Fieux, M., 1998. Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(15): 2597-2607.
- Jung, S.J.A., Davies, G.R., Ganssen, G.M. and Kroon, D., 2004. Stepwise Holocene aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth and Planetary Science Letters*, 221(1-4): 27-37.
- Kennett, J.P., Keller, G. and Srinivasan, M.S., 1985. Miocene planktonic foraminiferal biogeography and paleoceanography development of the Indo-Pacific region. *Geol. Soc. Am.(Mem 163)*: 197-236.
- Lee, T.-Y. and Lawver, L.A., 1995. Cenozoic plate reconstruction of Southeast Asia. *Tectonophysics Southeast Asia Structure and Tectonics*, 251(1-4): 85-138.
- Ling, H.F. et al., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1-2): 1-12.

- Linthout, K., Helmers, H. and Sopaheluwakan, J., 1997. Late Miocene obduction and microplate migration around the southern Banda Sea and the closure of the Indonesian Seaway. *Tectonophysics*, 281(1-2): 17-30.
- Métivier, F., Gaudemer, Y., Tapponnier, P. and Klein, M., 1999. Mass accumulation rates in Asia during the Cenozoic. *Geophys. J. Int.*, 137: 230-318.
- Molnar, P. and M. A. Cane (2001). Closing the Indonesian seaway as a precursor to east African aridification around 3-4 million years ago. *Nature* 411: 157-162.
- Nishimura, S. and Suparka, S., 1997. Tectonic approach to the Neogene evolution of Pacific-Indian Ocean seaways. *Tectonophysics*, 281(1-2): 1-16.
- O'Nions, R.K., Frank, M., von Blanckenburg, F. and Ling, H.-F., 1998. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 155(1-2): 15-28.
- Oort, A.H., 1983. Global atmospheric circulation statistics, 1958-1973. NOAA Professional Paper, 14: 115-173.
- Parrish, R.R., Hodges, K.V. and MacFarlane, A., 1992. U-Pb geochronology of igneous and metamorphic rocks near the Main Central Thrust in the Langtang area, Central Nepal Himalaya. Abstracts of the 7th Himalaya-karakoram-Tibet workshop, Oxford University: 67-68.
- Piepgras, D.J. and Wasserburg, G.J., 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1): 128-138.
- Piepgras, D.J. and Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic Composition of Neodymium in waters from the Drake Passage. *Science*, 217: 207-214.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J. and Dasch, E.J., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planetary Science Letters*, 45(2): 223-236.
- Pierce, J., Weissel, J. and et al., 1989. Proc. ODP, Init. Repts., 121 : College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Pinet, P.R., 1998. Invitation to Oceanography. West. Publ. Co, St. Paul, 508.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R. and Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1-2): 205-220.
- Ramestein, G., Fluteau, F., Besse, J. and Joussaume, S., 1997. Effect of orogeny, plate motion and land-sea distribution on Eurasian climate change over the past 30 million years. *Nature*, 386: 788-795.
- Revel-Rolland, M. et al., 2006. Eastern Australia: A possible source of dust in East Antarctica interglacial ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(1-2): 1-13.
- Richard, P., Shimizu, N. and Allegre, C.J., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(2): 269-278.
- Rutberg, R.L., Hemming, S.R. and Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotopes ratios. *Nature*, 405: 935-938.
- Scaillet, B., France-Lanord, C. and Le Fort, P., 1990. Badrinath-Gangotri plutons (Garhwal, India) Petrological and geochemical evidence for fractionation processes in a High Himalayan Leucogranite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44: 163-188.
- Schultz, H.D. and Zabel, M., 2000. Marine Geochemistry, 455 pp.
- Stordal, M.C. and Wasserburg, G.J., 1986. Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. *Earth and Planetary Science Letters*, 77(3-4): 259-272.

- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A. and Dupre, B., 1999. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(5): 733-755.
- Tapponnier, P., Peltzer, G., Le Dain, A.Y., Armijo, R. and Cobbold, P., 1982. Propagating extrusion tectonics in Asia: new insights from simple experiments with plasticine. *Geology*, 10(12): 611-616.
- Tomczak, M. and S.J. Godfrey, 1994 . regional océanography: an introduction. édition Pergamon.
- Touchard, Y., 2002. Trapps d'éthiopie à 30 Ma: identification de retombées volcaniques à grandes distances et leur impact climatique. *Géosciences de l'environnement Thesis*, Université de droit, d'économie et des sciences, Faculté des sciences et techniques de Saint Jérôme, Aix-Marseille III, 261 pp.
- Vidal, P., J. Bernard-Griffiths, et al. (1984). Geochemical comparison between Himalayan and Hercynian leucogranites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 46: 179-190.
- Whiftord, D.J., White, W.M. and Jezek, W.M., 1981. Neodymium isotopic composition of Quaternary island arc lavas from Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 989-995.

Chapitre 2

Présentation des Sites étudiés

Nous avons étudié des sédiments marins provenant de différents Sites ODP couvrant des gammes de temps plus ou moins grandes allant du Quaternaire à l'Oligocène avec une résolution temporelle bien supérieure à celle des croûtes de manganèse. Chaque Site a été choisi en fonction de sa localisation dans l'Océan Indien ou Pacifique, de sa profondeur et de son taux de carbonate.

2.1 Localisation

Les échantillons que nous avons collectés proviennent des campagnes en mer de l'organisation internationale Ocean Drilling Program (ODP) effectuées sur le Plateau de Mascarene (Backman, Duncan *et al.*, 1988), sur la Plateau d'Exmonuth (Haq, von Rad *et al.*, 1990), sur la Broken Ridge- 90 East Ridge (Pierce, Weissel *et al.*, 1989) et sur la Plateau de Ontong Java (Kroenke, Berger *et al.*, 1991).

Nous avons étudié cinq Sites dont quatre localisés dans l'Océan Indien et un dans l'Océan Pacifique couvrant des profondeurs du plancher océanique comprises entre 1552m et 2934m. Ces Sites sont distants les uns des autres d'environ 3000 km (fig1). D'Est en Ouest: le Site 807 est localisé dans l'Océan Pacifique sur la côte Nord du Plateau de Ontong Java (3°36'N, 156°37'E 2815 m), le Site 761 se situe sur la partie Ouest du passage Indonésien sur la partie centrale Nord-Ouest du Plateau de Wombat au Nord-Ouest de l'Australie (16°44'S, 115°32'E 2179 m), le Site 757 est situé au milieu de la Ninetyeast Ridge dans la partie Sud-Est de l'Océan

Indien ($17^{\circ}01'S$, $88^{\circ}10'E$ 1661 m), le Site 758 est situé sur le Nord de la même ride dans la partie Nord-Est de l'Océan Indien ($5^{\circ}23'N$, $90^{\circ}21'E$ 2934 m) et le Site 707 est localisé dans la partie Ouest tropicale de l'Océan Indien proche des Seychelles ($7^{\circ}32'S$, $59^{\circ}01'E$ 1552 m).

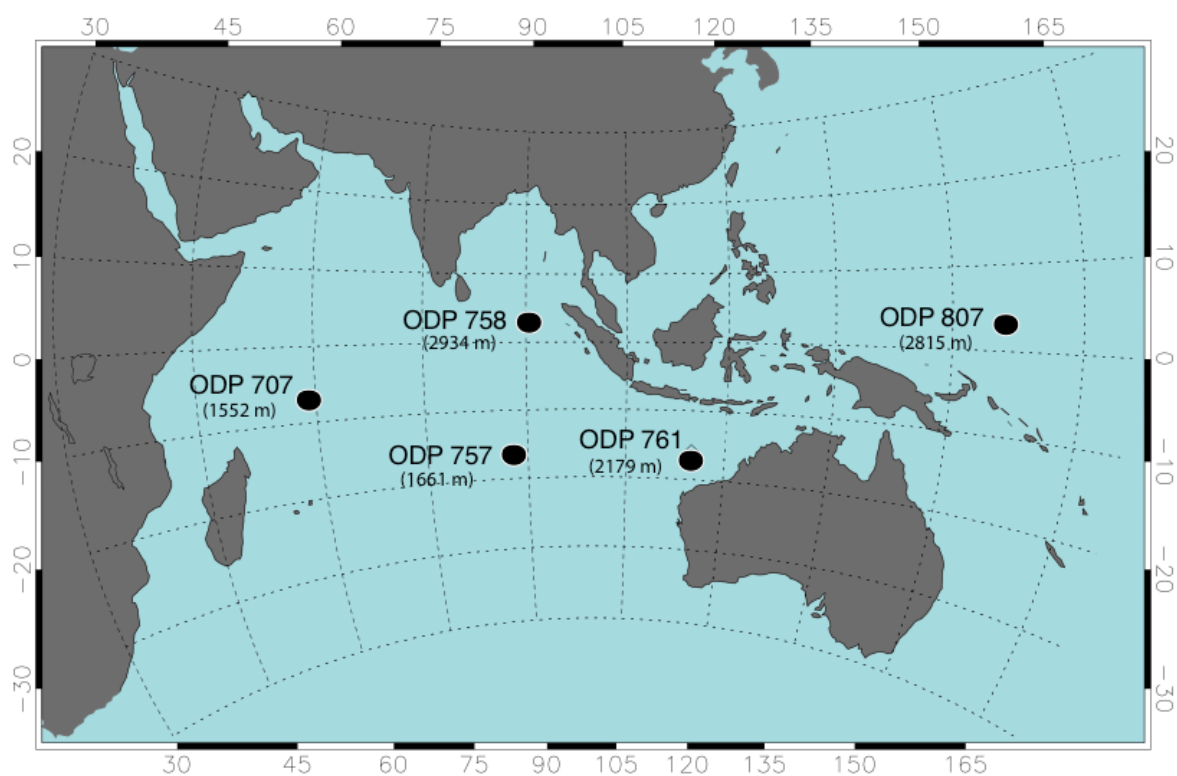


Fig. : localisation des Sites ODP étudiés dans l'Océan indien et Pacifique

Ci-dessous la carte topographique de l'Océan Indien où nous avons placé les 4 Sites ODP 707, 757, 758 et 761.

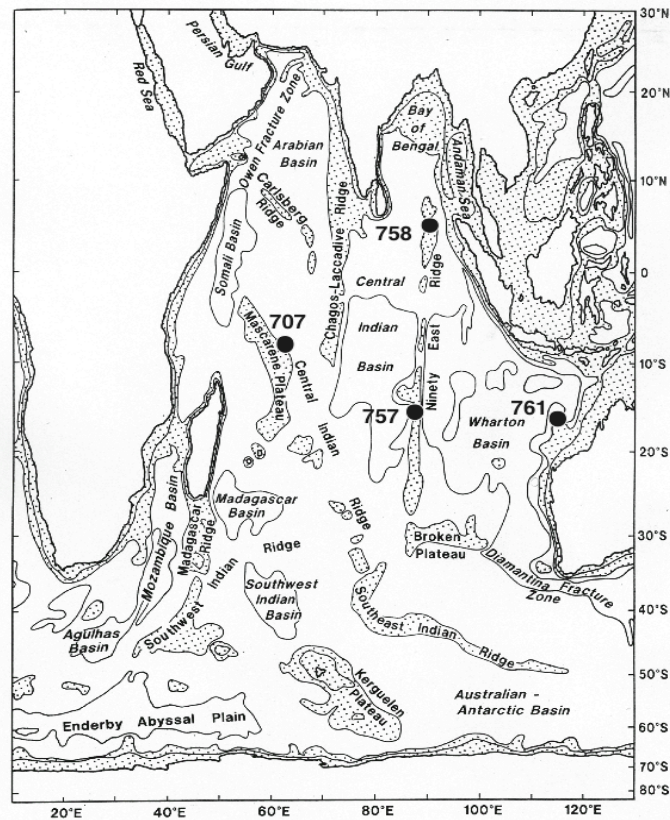


Fig 2 □ localisation des sites de l'Océan indien. Les isobares 1000, 3000 et 5000 sont représentées et les régions dont la profondeur est inférieure à 3000m sont en pointillées (Tomczak Stuart, 1994)

2.2 Paléopositions

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'Océan Indien a connu de nombreux changements depuis 60 Ma liés à la remontée de la plaque Indienne vers le Nord, suivi de la collision Inde-Asie, la mise en place des trappes du Deccan et/ou d'arcs

volcaniques (Archipel Indonésien), l'ouverture du Tasman Strait, la fermeture du passage Indonésien et la mise en place des moussons. Les Sites que nous avons étudiés ont donc enregistré ces phénomènes qu'ils aient été de courte ou de longue durée.

Avec l'aide de Jean Besse et Jean Pascale Cogné (équipe de Paléomagnétisme de l'IPGP), nous avons pu reconstruire les paléopositions de 5 Sites ODP (757, 807, 761, 758 et 707). Les reconstitutions se font grâce à l'utilisation des APWP définis par le paléomagnétisme. Les paléolatitudes des différents blocks (assemblage de continents ou continents seuls) et leurs rotations sont ainsi obtenues dans le temps. Les reconstitutions tectoniques obtenues par le logiciel Paléomac (Cogné, 2003) sont présentées dans la figure 2. Dans cette reconstitution les sites 757 et 758 sont attachés à la plaque Indienne, le Site 707 est attaché depuis 30 Ma à la plaque Africaine, le site 807 à la plaque Pacifique et le site 761 à la plaque Australienne.

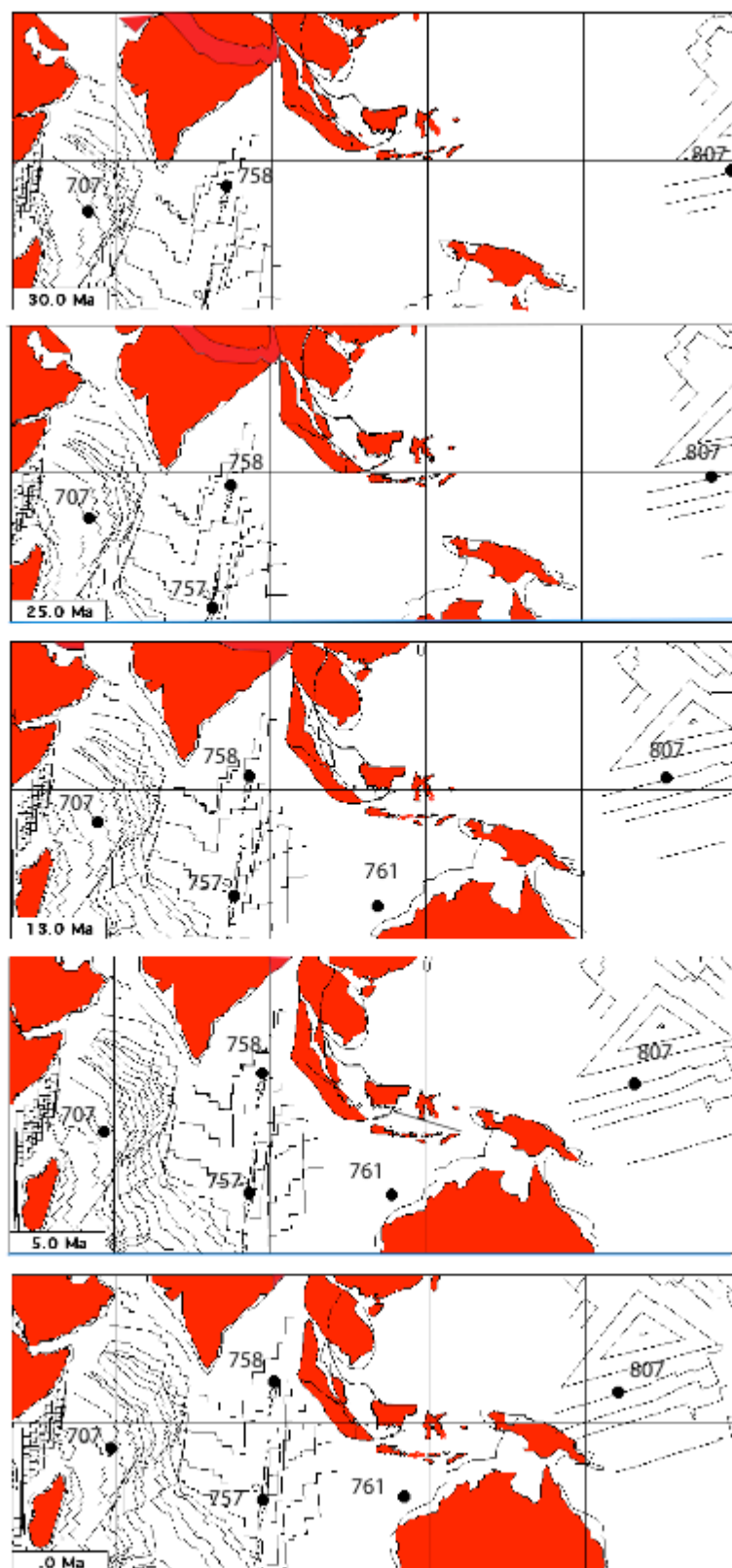


Fig 3: Reconstitutions tectoniques sur 30 Ma (Jean Besse, IPGP) pour les Sites ODP 707, 757, 761, 807 et 758. Données calculées par le logiciel sur PaleoMac (Cogné, 2003).

2.3 Stratigraphie des Sites

La moyenne du pas d'échantillonnage que nous avons utilisé est de 0,5 à 1 Ma, pour les Sites que nous avons étudié sur une grande échelle de temps. Pour l'étude en haute résolution des Sites 757 et 758, des pas de temps de 15 ka et 10 ka ont été utilisés.

2.3.1 Site 707

Les échantillons étudiés se situent entre 0 et 367 mbsf (acronyme anglais meter below seafloor correspondant à la profondeur sous la limite eau-sédiment) dans la carotte, ce qui correspond à un âge allant du Pléistocène au début du Paléocène (Backman *et al.*, 1988).

Du Pléistocène à la fin de l'Oligocène (0 à 151 mbsf), le sédiment est constitué de boues de nannofossiles et de foraminifères. Puis, du début Miocène au milieu de l'Eocène, les boues nannofossiles majoritaires en début de section de carotte vont laisser place à une séquence de boues nannofossiles et de craie. Enfin, au milieu du Miocène le sédiment est caractérisé par des craies de nannofossiles contenant des radiolaires et une faible quantité de fragments siliceux (251 à 280 mbsf) et jusqu'au Paléocène, d'une séquence de couches lithologiques incluant des craies, de calcaire consolidé, de cherts (roche siliceuse) et de schistes argileux. La proportion en carbonates de ce site est presque constante et a une valeur moyenne élevée de $92,9 \pm 3\%$.

La sédimentation de la fin du Paléocène au milieu de l'Eocène est réduite ($2,9 \text{ m/Ma}$). Un changement majeur a lieu à 9 Ma, à la limite Miocène Moyen/Inférieur. Les taux de sédimentation sont fort de 9 à 3,5 Ma avec une moyenne de 15 m/Ma . Les taux diminuent ensuite à 8 m/Ma entre 3,5 et 0,9 Ma puis à 5 m/Ma durant le reste du Pléistocène.

2.3.2 Site 761

Ce site a été étudié sur une grande échelle de temps allant de 0 à 25 Ma (seuls les premiers mètres de la carotte ont été étudiés). Le sédiment est constitué par des boues nannofossiles contenant des foraminifères (Haq *et al.*, 1990). Contrairement aux argiles qui sont rares et dont le pourcentage ne dépasse pas les 5%, la proportion de carbonate représenté par les boues nannofossiles est élevée et varie entre 79 et 93 % (fig 3).

Le taux de sédimentation au Quaternaire est fort et a pour moyenne 12 m/Ma, puis il diminue au Néogène à 1,5 m/Ma. En outre, trois hiatus dont la durée n'excède pas 2 Ma sont présents entre le Pliocène et le Miocène.

2.3.3 Site 807

Les échantillons que nous avons étudiés sont représentatifs du début de l'Eocène (24,4 Ma – 597 mbsf) à la fin du Pléistocène (0,3 Ma – 6,7 mbsf). Les 600 m de section consistent en une boue de nannofossiles, avec une transition en calcaire de nannofossiles autour de 293 mbsf correspondant à la limite Miocène Supérieur–Milieu Miocène (Kroenke *et al.*, 1991). La proportion de carbonates est élevée, de 90 à 96 % et le taux moyen de sédimentation est de l'ordre de 25 m/Ma dans l'intervalle qui nous intéresse (Fig 3).

2.3.4 Site 758

Nous nous sommes intéressé aux premiers mètres de ce site afin de voir l'impact des variations glaciaires-interglaciaires sur le Nd de l'eau de mer (0 à 60 mbsf) mais aussi à une plus grande échelle allant de l'Holocène au début du Paléogène-fin du Maestrichtien (0 à 310 mbsf – Pierce *et al.*, 1989).

La lithologie du Pléistocène est caractérisée par des couches alternées de boues de nannofossiles riches en argiles (avec foraminifères) et des couches

pauvres en argiles (0 à 122 mbsf). En outre, elle contient plusieurs couches de cendres volcaniques. Le pourcentage en carbonates sur cette période est estimé entre 45 et 65 % de 0 à 22 mbsf (fig 3). De la fin du Pliocène jusqu'au Miocène Moyen, les boues de nannofossiles contenant des argiles, des foraminifères et de la micrite dominant (22 à 122 mbsf). La différence majeure avec la lithologie du Pléistocène est l'augmentation du pourcentage en carbonate allant de 65 à 75% et la présence de micrite. Du Miocène Moyen à la fin du Maestrichtien (122 à 310 mbsf), le sédiment consiste en une craie de nannofossiles calcaires avec une valeur moyenne du taux de carbonates de 88 % (la valeur maximale atteignant les 95%). La baisse continue de la proportion de carbonates associée à l'augmentation des apports terrigènes a été attribuée respectivement à la phase finale de la collision Inde-Asie et aux alternances glaciaires-interglaciaires.

Le taux de sédimentation est relativement important de l'Holocène à la fin du Miocène. Sa valeur est estimée à 10 m/Ma, puis chute à 3 m/Ma de la fin au début du Miocène et remonte vers des valeurs de 8 m/Ma jusqu'à la fin du Paléocène avec un arrêt de la sédimentation de la fin de l'Eocène au milieu du Paléocène. Ce site contient malheureusement un hiatus de 20 Ma, sur tout l'Eocène jusqu'au début du Paléogène.

2.3.5 Site 757

Tous les échantillons étudiés provenant des 200 premiers mètres de la carotte ont été analysés de 0 à 3 mbsf en haute résolution (tous les 10 ka) mais aussi sur une plus grande échelle de temps (1 Ma) de 0 à 200 mbsf (Pierce *et al.*, 1989).. Les sédiments sont composés à l'Eocène supérieur de boues calcaires contenant des cendres et du début de l'Eocène (53 Ma à 198 mbsf) à l'actuel (0,01 Ma à 0,01m) d'environ 96% de carbonates (Fig 3).

Le taux de sédimentation est faible au début du Miocène (1 mm/ka) et beaucoup plus rapide du Miocène moyen au Pléistocène (15 à 2 Ma). Des taux de sédimentation relativement faibles apparaissent au cours des deux derniers millions d'années.

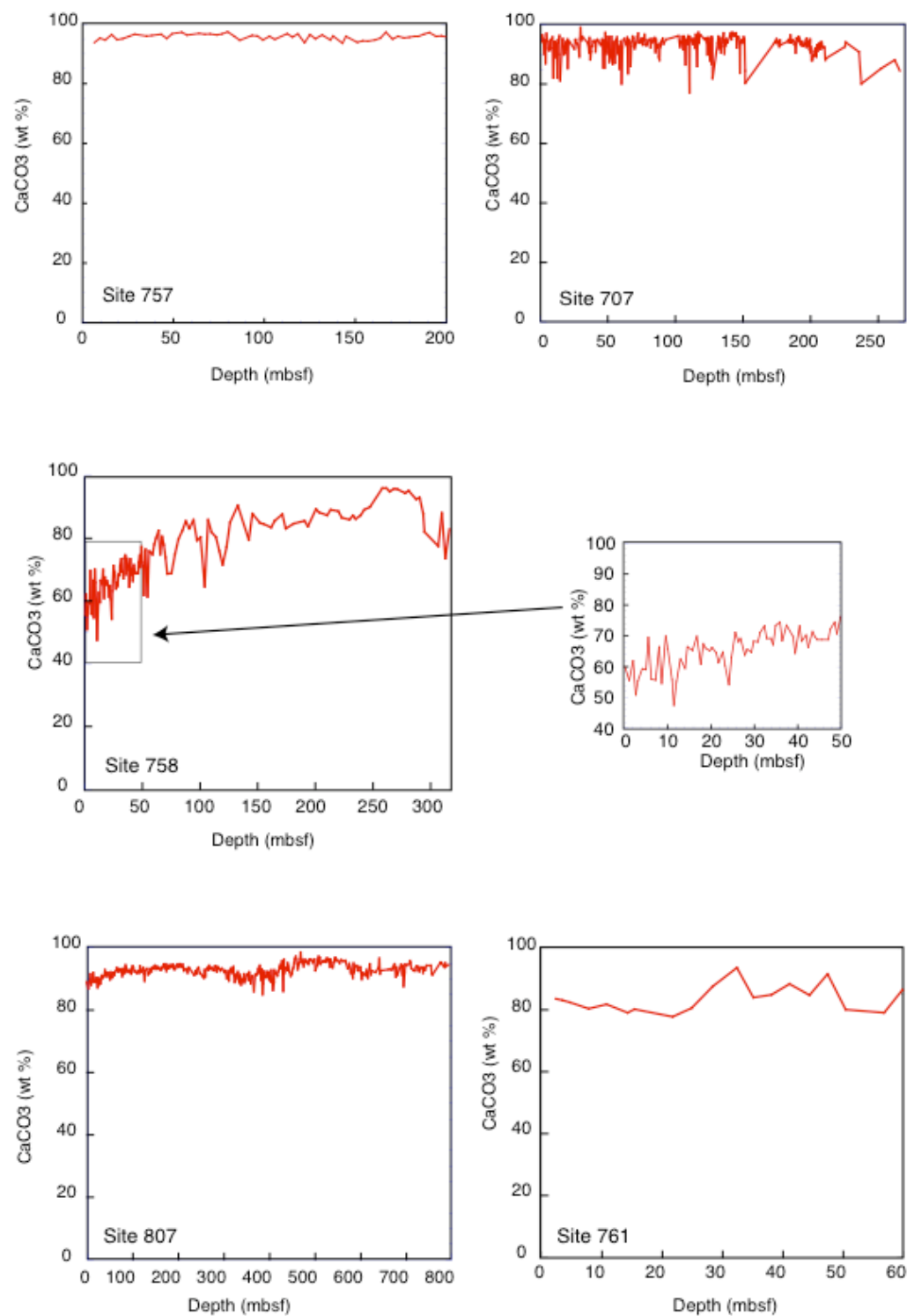


Fig. Pourcentage en CaCO_3 des Sites 757, 707, 758, 807 et 761 en fonction de la profondeur. Les taux en carbonates sont élevés pour tous les Sites ($> 80\%$), sauf pour le Site 758 sur les 100 premiers mètres où l'on peut observer des taux diminuant jusqu'à 50 % (reflet d'une dilution par des apports détritiques importants liés à la formation de la chaîne Himalayenne).

Références

- Backman, J., R. A. Duncan, et al. (1988). Proc. ODP, Init. Repts., 115: College Station TX (Ocean Drilling Program).
- Cogné, J. P. (2003). "PaleoMac: a Macintosh™ application for treating paleomagnetic data and making plate reconstructions." *Geochem. Geophys. Geosyst.*(4(1), 1007): doi: 10.1029/2001GC000227.
- Haq, B. U., U. von Rad, et al. (1990). Proc. ODP, Init. Repts., 122: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Kroenke, L. W., W. H. Berger, et al. (1991). Proc. ODP, Init. Repts., 130: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Pierce, J., J. Weissel, et al. (1989). Proc. ODP, Init. Repts., 121: College Station, TX (Ocean Drilling Program).

Chapitre 3

Méthodes d'Analyse et de Datation

3.1 Introduction

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1.1, l'évolution temporelle de la composition isotopique des océans profonds a été tout d'abord étudiée au travers des nodules et des croûtes de manganèse [O'Nions *et al.*, 1998]. Cependant, leur taux de sédimentation est très lent et leur datation est peu précise [M.Frank, 2002]. Afin de palier à cette difficulté, nous avons utilisé des sédiments pélagiques (taux de sédimentation plus important = datation plus précise) pour étudier l'évolution du Néodyme de l'eau de mer au cours du temps dans l'Océan Indien.

Au sein des sédiments marins, le Nd de l'eau de mer se retrouve piégé principalement dans les encrôtements de manganèse (Fig 1) que l'on trouve autour des microfossiles tels que les foraminifères et les nanofossiles (Fig 2). Contrairement aux sédiments carbonatés, la concentration en Nd des encrôtements de manganèse est importante et varie de 200 à 600 ppm (ce qui est de 10 à 30 fois supérieur aux sédiments carbonatés).

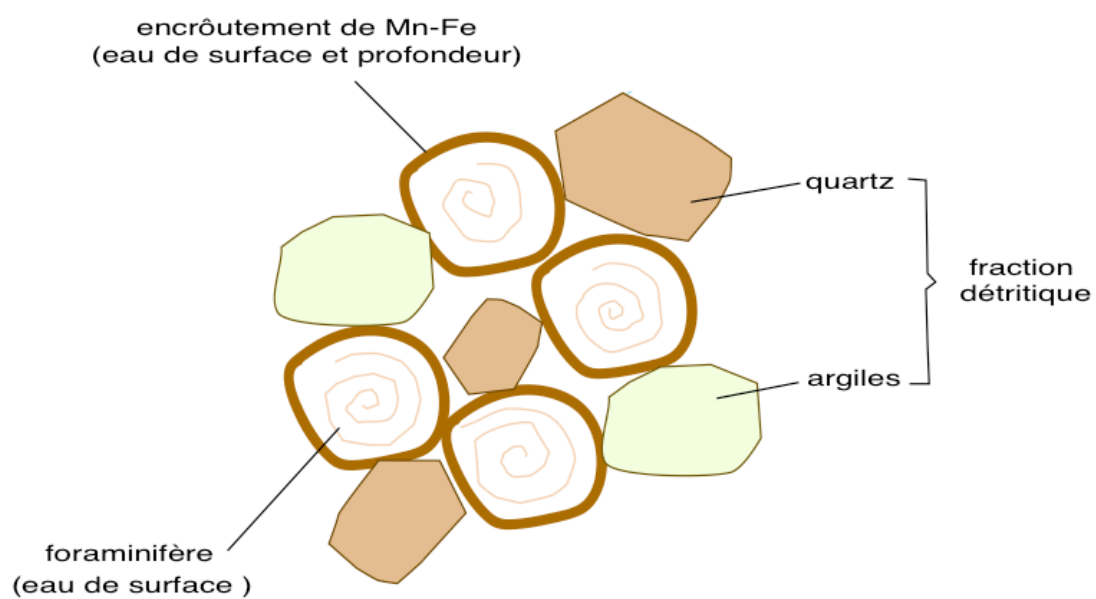


Fig 1 □ Représentation de l'échantillon total (vision d'artiste □)

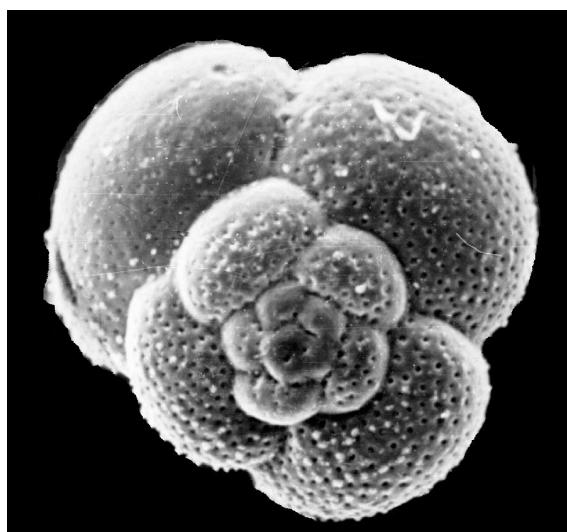


Fig 2: photo de foraminifère (200 □m)

Notre étude vise à obtenir une base de données détaillée en ϵ_{Nd} afin d'avoir une résolution temporelle de l'ordre de 1 à 2 Ma pour les 40 derniers millions d'années pour les Sites 758, 757, 761, 807 et 707 étudiés sur de longues périodes, mais aussi de 5000 ans sur les échantillons des Sites 758 et 757 étudiés sur tout le quaternaire. Par conséquent, le nombre d'échantillons requis pour ces études est de l'ordre de 370 échantillons. Nous avons donc eu besoin de mettre en place une technique d'attaque rapide et fiable permettant d'analyser à la fois la composition isotopique en Nd de l'eau de mer mais aussi celle de la fraction terrigène de sédiments marins.

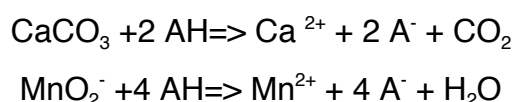
3.2 Méthodes chimiques

La mesure des compositions isotopiques et des concentrations en Nd se fait par spectrométrie de masse. Elle nécessite au préalable d'effectuer une dilution isotopique (voir chapitre 2.3.2) et de séparer le Nd de la matrice.

3.2.1 Méthode de leaching

3.2.1.1 Eau de mer

Notre objectif est de dissoudre le carbonate en supposant que la fine couche d'oxyde de manganèse sera elle aussi au moins partiellement attaquée. La réaction chimique est



Afin d'extraire du sédiment la composition isotopique en Nd de l'eau de mer, nous avons testé différentes procédures chimiques. La difficulté majeure rencontrée dans toutes les techniques de lessivages successifs est de trouver l'attaque acide

spécifique de la phase que l'on souhaite isoler. Nous avons testé différents acides : acide nitrique, bromhydrique et acétique à une molarité de 1N. Les résultats ont montré que contrairement à une attaque en acide acétique, les acides bromhydrique et nitrique attaquaient une partie de la fraction détritique contaminant ainsi le signal en Nd de l'eau de mer.

L'acide acétique semblant le plus favorable à un lessivage séquentiel, nous nous sommes donc intéressés essentiellement à mettre en place une technique de lessivage doux avec cet acide.

Nous avons tout d'abord utilisé un acide acétique 0,1N. Il a fallu attaquer une quantité suffisante d'échantillons afin d'avoir une bonne précision sur les rapports isotopiques en minimisant la quantité d'acide utilisée ce qui réduit la probabilité d'une contamination. Nous avons opté pour l'attaque de 300 mg avec 90 mL d'acide acétique 0,1M. Cependant, dans ce cas, le volume d'acide acétique utilisé pour l'attaque est important, nous avons aussi testé un acide plus concentré en 1N. Les compositions isotopiques obtenues lors des attaques en acide acétique 0,1N et 1N de cinq échantillons sont identiques aux incertitudes de mesures près (Fig 3 : table en annexe).

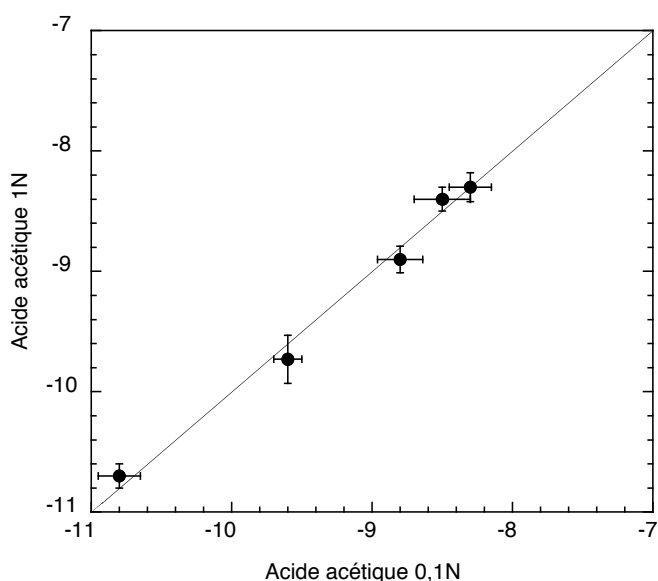


Fig 3 : Comparaison de la composition isotopique en Nd obtenue par attaque en acide acétique 0,1 N et 1N pour 5 échantillons du Site 758 ayant des % en carbonates et des âges différents.

Nous avons donc choisi d'extraire le Nd de l'eau de mer en traitant approximativement 300-400 mg de sédiment marins (préalablement broyé) avec de l'acide acétique 1N en excès (10 mL) dans un bécher en téflon. L'acide acétique est versé au goutte-à-goutte pour éviter les débordements. Après une dizaine de minutes, l'ensemble est placé dans un bain à ultrasons pendant une heure. La fin de la réaction est détectée par l'absence de dégagement gazeux. L'ensemble de la solution est transféré dans un tube à centrifuger préalablement lavé en acide acétique 2N. Vingt minutes de centrifugation à 4500 t/mn sont nécessaires pour assurer la séparation entre la phase liquide et le solide résiduel. Le surnageant, correspondant à la fraction «Eau de mer», est alors prélevé (et le solide résiduel rincé deux fois à l'eau distillée). Le surnageant est ensuite spiké par l'ajout de 3 mL d'une solution artificielle de composition isotopique connue et de quantité connue enrichie en ^{150}Nd , puis séché. Dans la plupart des méthodes, cette fraction n'est pas analysée et l'acide acétique est seulement utilisé pour dissoudre les carbonates (Grousset *et al.*, 1988; Bayon *et al.*, 2002)

Il est important de noter que des ions acétates se forment dans la solution lors de l'attaque pouvant générer lors de l'extraction par chromatographie la formation de précipités denses blanchâtres. L'acide acétique étant un acide faible, l'ajout d'un acide fort (ici de 1 mL d' HNO_3 concentré 16N) assure l'évaporation des ions acétates et permet de se retrouver dans un milieu ne contenant que des ions Ca^{2+} et NO_3^- , avant toute séparation chimique. Le résidu est dissous dans 5 mL d' HNO_3 2N avec une agitation par ultrasons. Il est prêt pour la séparation.

3.2.1.2 Silicates

La fraction terrigène des échantillons a été obtenue en attaquant le résidu provenant du lessivage en acide acétique. La première étape consiste à finir la dissolution des oxydes de manganèse et les carbonates restants avec une solution d'acide Bromhydrique (4 mL, HBr 1N) puis, après avoir enlevé le surnageant, rincé et séché le résidu, d'attaquer la fraction terrigène avec un mélange d'acide

fluorhydrique (1,5 mL, HF 50%) et d'acide nitrique (1,5 mL, HNO₃ 16N). Le tout est ensuite agité par ultrasons, placé sur une plaque chauffante à 90°C pendant une nuit et ensuite amené à sec

La formation de composés fluorés (majoritairement CaF₂) est fréquente lors de l'attaque de la fraction terrigène. Le résidu n'est pas entièrement soluble dans la solution de reprise en HNO₃ 2N. Or, la partie insoluble est susceptible de piéger une partie du Nd. Aussi, l'ajout d'acide borique 0.9M complété par une solution d'HNO₃ 16N assure la dissolution des précipités et permet d'obtenir une solution de 2mL d'HNO₃ 2N. La solution est alors prête pour la séparation chimique.

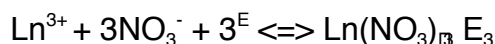
Compte tenu de la quantité de néodyme apporté par la phase silicatée et du taux de carbonates, on estime la quantité de Néodyme de la phase carbonatée de 2 à 3 fois inférieure à celle apportée par la phase terrigène.

3.2.1.3 Chromatographie d'extraction

La procédure de séparation du Nd se déroule en 2 étapes

i) Séparation des terres rares des autres éléments de la matrice

La première étape de séparation du Néodyme consiste à séparer le groupe des terres rares de la matrice en utilisant des colonnes en téflon contenant une résine macroporeuse échangeuse de cations de type TRU-Spec. Cette résine a la capacité de fixer les lanthanides et les actinides complexés en milieu nitrique 2N sans fixer les éléments majeurs d'une roche et l'élution des terres rares se fait en eau distillée selon la réaction suivante



(E) = molécule extractante qui est un composé organo-phosphoré

(Ln) = lanthanides (ou actinides)

Après passage sur la colonne, la solution est de nouveau évaporée sur une plaque chauffante à environ 90°C. Pour minimiser les effets de mémoire la résine est remplacée après chaque passage d'échantillon. Avant toute utilisation, la nouvelle résine est lavée par deux passages successifs d'HNO₃ et d'eau distillée.

ii) Séparation du Nd des autres Terres Rares

Plusieurs méthodes ont été utilisées jusqu'à présent pour séparer les Terres Rares entre elles (ex chromatographie ionique avec de l'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA) (Lugmair *et al.*, 1975)). Cependant, la méthode la plus utilisée est l'extraction sur une colonne (résine Ln) contenant un extractant organophosphoré, l'HDEHP (acide di(2)ethylhexyl) orthophosphorique) qui est un liquide hydrophobe huileux fixé sur un support poreux inerte.

L'HDEHP formant un complexe avec les Terres Rares (formation de chélates) va permettre l'élution des éléments légers avant les éléments les plus lourds grâce à sa constante de stabilité qui augmente avec le numéro atomique.

La réaction s'écrit (Peppard *et al.*, 1957)



Cette méthode permet d'obtenir une séparation complète des pics d'élution des différentes Terres Rares lors de l'élution.

Nb La normalité de l'acide chlorhydrique utilisé comme éluant est calibrée de manière à ce que les pics de Nd ne se chevauchent pas avec d'autres éléments. Dans notre cas, nous utilisons un acide à 0.226 N.

Après cette dernière étape de séparation, l'échantillon est amené à sec. Il est ensuite dissous dans 90 µL d'HNO₃ 16 N puis, dilué avec de l'eau distillé pour obtenir 3 mL de solution d'HNO₃ 3% et pour finir il est introduit dans le spectromètre de masse.

Contrairement à la résine TRU SPEC, la résine Ln n'a que peu d'effets de mémoire, elle n'est donc pas remplacée après chaque utilisation. Cependant, lors du changement de résine (environ tous les 6 mois), il est nécessaire de recalibrer les colonnes. L'efficacité de la séparation des Terres Rares est estimée lors de cette calibration par méthode colorimétrique où le volume total de l'élution est divisé en fractions de 0,5 mL. Le test consiste à révéler chaque fraction au noir d'ériochrome. La fraction caractéristique de l'élément considéré (Sm, Nd..) vire du bleu au rose lors de son apparition et reste bleue lors de son absence dans la solution. Il est donc possible de déterminer pour chaque colonne quelle fraction contiendra du Néodyme.

3.2.2 Comparaison avec les autres méthodes proposées

Plusieurs méthodes ont été développées afin d'obtenir le signal de l'eau de mer (eau profonde ou/et de surface) de sédiments marins. (Burton et Vance, 2000 □ Rutberg et al., 2000 □ Piotrowski et al., 2004. Bayon et al., 2002). Ces méthodes sont longues, certaines utilisent des acides toxiques et/ou le temps nécessaire à l'attaque des échantillons est très important.

Pour valider notre technique nous avons comparé les données obtenues en (ϵ_{Nd})_{Sw} avec notre nouvelle procédure chimique à celles qui sont obtenues sur les mêmes échantillons par deux procédures chimiques différentes permettant d'obtenir la composition isotopique en Nd de l'eau de mer: 1) attaque de foraminifères nettoyés (Burton et Vance, 2000) , 2) attaque en Hydroxylamine (HH 10%) des croûtes de manganèse (Bayon et al, 2002).

Dans un premier temps, les données obtenues en ϵ_{Nd} sur les 100 derniers ka par l'attaque de foraminifères provenant du Site ODP 758 (Burton et Vance, (2000)) ont été comparées aux mêmes échantillons que nous avons attaqués avec notre méthode (fig 4). Les résultats obtenus (ronds blancs) montrent qu'ils sont statistiquement indiscernables de ceux qui sont obtenus par Burton et Vance (2000). En outre, afin de tester une plus grande gamme d'échantillons, nous avons décidé d'analyser des échantillons ayant des pourcentages en CaCO₃ différents (60 à 95%) ainsi que des âges différents (quaternaire à 72 Ma) et provenant de 3 Sites différents (ODP 758, 757, 707). Ces différents échantillons ont subi deux méthodes d'attaque

différentes celle de Bayon et al., (2002) et la notre. Les résultats sont présentés Figure 4 (carrés noirs) et sont de même indiscernables.

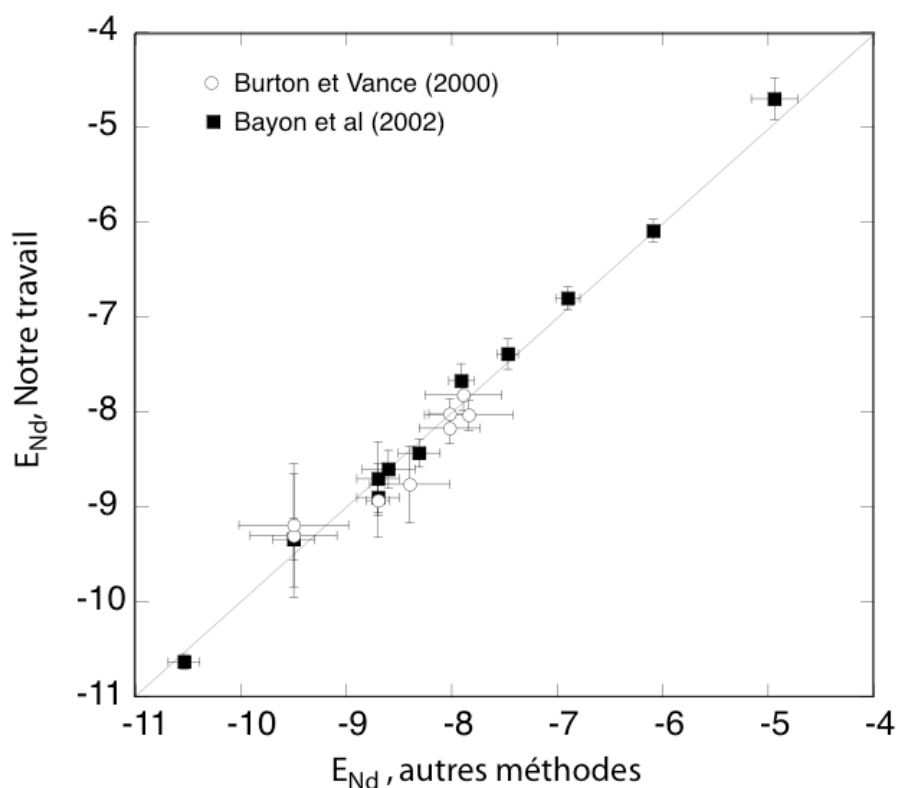


Fig 4 Comparaison des valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer obtenues par notre méthode (acide acétique) et ceux obtenues par la méthode de Bayon et al (2002), (carrés noirs) et Burton et Vance (2000), (ronds blancs) sur les mêmes échantillons.

Deux échantillons montrent une barre d'erreur plus importante que les autres échantillons. Le signal du Neptune était moins stable que d'habitude et avait une intensité plus faible pour une concentration donnée de standards (pour un standard de 250 ppm de Nd le signal était de 2V au lieu de 4V) Par conséquent, la précision a été affectée. Il est aussi important de noter qu'il n'y a pas de systématique: les échantillons avec une barre d'erreur correcte sont soit légèrement au-dessus soit en dessous des valeurs obtenues par les deux méthodes.

En ce qui concerne la fraction détritique, certains échantillons précédemment attaqués en Hydroxylamine ont été analysés avec notre méthode d'attaque, permettant d'obtenir la valeur en ϵ_{Nd} de la partie terrigène (table en annexe). Les résultats obtenus sont probants, on ne voit aucune distinction entre la partie terrigène provenant d'une attaque en hydroxylamine de celle en acide acétique.

Nous avons donc montré que notre méthode simple et rapide donne des résultats identiques à ceux obtenus par d'autres méthodes dans la limite des erreurs instrumentales.

3.2.3 Correction appliquées

3.2.3.1 Blancs de chimie

Les éventuelles contaminations sont contrôlées en réalisant régulièrement des blancs pour chaque procédure analytique. La procédure de séparation est alors appliquée à une solution ne contenant pas de Néodyme et qui sera spiké comme un échantillon. On peut alors déterminer la contribution de l'ensemble des réactifs (acides utilisés) et des colonnes de séparation chimique.

Les blancs totaux ont été réalisés environ toutes les deux séries d'échantillons (soit un tous les 15 échantillons) en suivant la même procédure d'attaque et de séparation chimique que pour les échantillons. De plus, à chaque renouvellement de l'acide acétique 1N un blanc de réactif a été réalisé.

La mesure au spectromètre de masse permet alors de mesurer la concentration en Nd du blanc.

	Gamme de variation des blancs (pg) min et max	Moyenne des blancs (pg)	Nombre de blancs du 1/05 au 07/06
Acide acétique 1N distillée (10 mL)	2-15	9	4
Fraction «Eau de mer»	6-17	10	30
Fraction terrigène	8-14	12	3

Les blancs réalisés montrent que pour ≈ 600 ng de Nd contenus dans un échantillon, la contamination maximale est de l'ordre de 17 ppm. L'échantillon est

donc 60000 fois plus concentré que le blanc. Il n'y a donc pas d'effet de mémoire dans les colonnes de la séparation chimique et les réactifs sont très propres en Nd. Cette contamination, extrêmement mineure, n'affecte pas les différents résultats obtenus.

3.2.3.2 Correction de spike

La concentration en Nd de nos échantillons a été mesurée par dilution isotopique. Cela consiste à ajouter à chaque échantillon une certaine quantité de solution traceur (spike) de concentration et de composition isotopique connues. Cette solution est fortement enrichie en ^{150}Nd ($[\text{Nd}] = 0,1142 \text{ ppm}$ les premiers mois d'analyses, puis, après avoir refait le nouveau spike, $[\text{Nd}] = 0,0991 \text{ ppm}$). Le spectromètre de masse va donc mesurer les rapports isotopiques correspondant au mélange spike-échantillon. L'équation ci-dessous permet ainsi d'obtenir les concentrations en néodyme de chacun des échantillons

$$[^{144}\text{Nd}]_e = [(R_s - R_{\text{mel}})/(R_{\text{mel}} - R_e)] * [^{144}\text{Nd}]_s$$

Avec e = échantillon, mel = mélange, s = spike (ou traceur).

$$R_e = (^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_e, R_s = (^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s = 0,09.6011, R_{\text{mel}} = (^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{mel}}$$

Les valeurs de la concentration et la composition isotopique de l'échantillon sont déterminées lors de la même mesure.

Le spike contient essentiellement du ^{150}Nd , cependant, il peut introduire une contamination sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et aussi sur le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ qui sert de référence pour la correction de discrimination de masse. Un calcul précis de cette correction est donc effectué pour tenir compte de l'ajout du spike et de la discrimination de masse instrumentale (voir plus loin).

3.3 Spectrométrie de masse

3.3.1 Introduction

Le spectromètre de masse permet de mesurer les compositions isotopiques. Il permet aussi d'obtenir grâce à la technique de dilution isotopique la concentration de l'élément analysé.

Durant l'année 2004, l'analyse des rapports isotopiques en Nd a été effectuée sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation de type Finnigan-TRITON en multicollecion (9 cages de Faraday). Ceci a concerné principalement la mise au point de la technique de lessivage. En octobre 2004, le laboratoire a acquis un spectromètre de masse à source plasma et multicollecteur MC-ICP-MS, Finnigan-Neptune que, depuis lors, nous avons utilisé sauf pour les échantillons a très faibles teneurs.

3.3.2 Fonctionnement d'un ICPMS

Contrairement à la thermoionisation, l'échantillon est ici introduit sous forme liquide dans un plasma d'argon afin d'être ionisé. L'échantillon est introduit dans la chambre de nébulisation précédant le plasma qui est suivi d'une interface à deux cônes. Derrière les cônes, une lentille d'extraction permet l'accélération et l'entrée des ions dans le spectromètre de masse. Entre la torche à pression atmosphérique et la partie interne un vide progressif est effectué grâce à un système de pompage puissant.

Une optique ionique, composée d'une série de lentilles à différents potentiels, focalise le faisceau d'ions dans un secteur électrostatique qui fait office de filtre en énergie puis vers un champ magnétique permettant la déviation des ions en fonction de leur rapport masse/charge (les plus lourds étant les moins déviés). Les ions après

le champ magnétique vont se décharger dans les cages de Faraday. La décharge des ions dans la paroi du collecteur va créer un faible courant de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-10} A qu'il faut amplifier pour qu'il puisse être mesurable. Les différents rapports d'abondance des isotopes considérés sont déterminés en effectuant un rapport des intensités mesurées après amplification sur chacune des cages de Faraday.

3.3.3 Méthodes de collection et d'acquisition

La durée de l'acquisition de la composition isotopique d'un échantillon est de 25 min. Elle permet d'effectuer 7 blocs de 20 cycles (1 cycle correspondant à une mesure de 4 s). La mesure de la ligne de base est effectuée entre chaque bloc et le recentrage des faisceaux tous les 3 blocs. On obtient alors une moyenne de 7 blocs (correspondant à 140 mesures). Les cycles s'écartant à plus de 3σ de la moyenne sont retirés du calcul statistique des différents rapports isotopiques.

Il est nécessaire d'effectuer une correction de discrimination de masse β sur les rapports mesurés. En effet, seule la partie centrale du plasma est échantillonnée vers le spectromètre de masse, par conséquent, les isotopes lourds qui se situent au centre du plasma (les plus légers diffusent plus vite en périphérie) sont sur-représentés. Afin de s'affranchir de cette discrimination chaque rapport isotopique est corrigé selon une loi exponentielle par rapport à une valeur de référence (rapport de deux isotopes stables du Néodyme) dont la valeur est connue et constante β ici $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,7219$.

$$\beta = \ln \frac{\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{vrai}}}{\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{mes}}} \div \ln \frac{m_{146}}{m_{144}} \quad (1)$$

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{vrai}} = \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{mes}} \cdot \frac{m_{143}}{m_{144}}^{\beta} \quad (2)$$

L'estimation des gains des amplificateurs est effectuée en mesurant électroniquement leur réponse à un courant constant. Par ailleurs, les interférences isobariques à la masse 144 du Nd sont évaluées en mesurant sur le signal de l'isotope ^{149}Sm . Les résultats obtenus par le Neptune montrent que les rapports $^{149}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ sont de l'ordre de 0,1-0,4 ppm. Par conséquent, aucune correction d'interférence n'est nécessaire car le rapport $(^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}) = 0.223427$ donne des corrections bien négligeables par rapport à la précision des mesures.

Pour éliminer tout effet de mémoire un lavage avant chaque analyse d'échantillon ou de standard est effectué grâce à une solution d' HNO_3 3% pendant 3 minutes.

L'adaptation à la mesure par TIMS à celle par MC-ICP-MS requiert la détermination de la quantité de Nd minimale nécessaire pour obtenir une bonne mesure des rapports isotopiques des échantillons à analyser.

Les premières données mesurées par le TIMS ont montré que pour avoir une bonne barre d'erreur ($\sigma < 0,15$) sur les rapports isotopiques le signal en Nd doit être supérieur à 2,2V (fig x). Ce signal est atteint lorsque la quantité déposée est de l'ordre de 100 ng ce qui correspond environ à 100 mg d'échantillon. Pour le Neptune, on obtient une barre d'erreur correcte dès 1,5 V de signal. Ceci peut être expliqué par une stabilité plus rapide du signal dû au fait que pour l'ICPMS la partie ionisation est plus stable que sur le TIMS. Pour obtenir ce signal il est cependant nécessaire d'avoir en solution d'au moins 1,2 mmol/L de Nd (ou 150 ppb) ce qui correspond à un minimum de 300 mg d'échantillon attaqué.

Dans le cas des sédiments marins, nous ne sommes pas vraiment limités par la quantité d'échantillons et traiter une plus grande masse d'échantillons pour les mesures d'MC-ICP-MS n'est pas un obstacle.

3.3.4 Comparaison TIMS- ICPMS

L'ICPMS possède de nombreux avantages par rapport aux spectromètres de masse à thermo-ionisation. En effet, le plasma permet une ionisation efficace de la

plupart des éléments (>90%). Cependant la sensibilité est limitée par une transmission de 0,1 à 10 % des éléments, ce qui est toutefois largement suffisant pour nos applications. Le gros avantage est que l'on opère directement à partir d'une solution, la préparation des échantillons se trouve simplifiée et seule une reprise du résidu de Nd en HNO_3 16N est nécessaire. Cette solution sera diluée pour obtenir une solution d'introduction concentrée à $3\% \pm 0.5\text{N}$. Cette dissolution permet une certaine souplesse selon la concentration de l'échantillon. Si la quantité de solution est supérieure à 2.5 mL, l'échantillon peut être passé en automatique grâce au passeur automatique qui permet un rendement de 24 échantillons en moins de 24h. Mais si la concentration en Nd dans le leach est trop faible, il est possible de diluer l'échantillon dans 2 mL au lieu de 3 mL ce qui permet d'accroître le signal et aussi d'améliorer la précision finale (Fig 5 - comparaison de signaux entre le Neptune et le Triton). Dans ce cas, l'échantillon devra être passé en mode manuel. Dans le cas du TIMS, l'étape de préparation des échantillons est beaucoup plus longue. Il est nécessaire de passer par l'étape de fabrication des filaments, de leur dégazage et du dépôt de l'échantillon. Le Neptune possède un grand avantage, la mesure est beaucoup plus rapide que celle d'un TIMS car il n'y a pas de délai introduit par la chauffe. En effet, sur le TIMS chaque échantillon connaît une étape de chauffe de l'ordre de 1h30 avant toute mesure et inversement une étape de refroidissement lors de l'arrêt de la mesure tandis que sur le Neptune ces étapes n'existent pas. Par conséquent, pour obtenir une quantité importante de mesures isotopiques du Nd sur les sédiments marins, le spectromètre de masse à source plasma Neptune a été préféré.

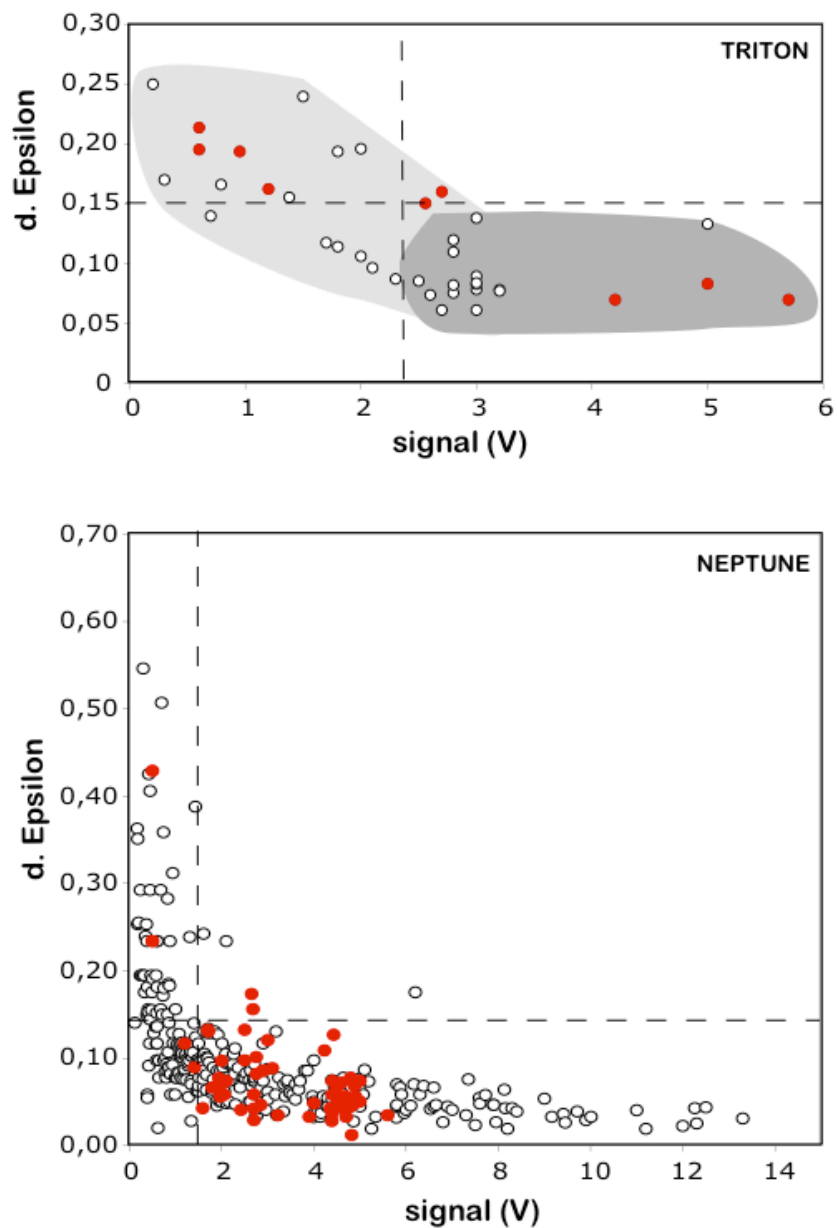


Fig 5 Comparaison entre la résolution du TRITON (TIMS) par rapport au NEPTUNE (MC-PM-MS). Sont représentés sur les deux diagrammes les standards passés (ronds pleins) et les échantillons (ronds vides). Les lignes en pointillées correspondent aux valeurs de signal permettant d'avoir une barre d'erreur (Δ Epsilon) sur la valeur en e_{Nd} mesurée inférieure à 0.15 e. Sur le Triton, la barre d'erreur devient correcte ($< 0.15 e$) lorsque le signal est supérieur à 2.2V (zone gris-foncé). Au-delà, il n'est pas possible d'améliorer la barre d'erreur (on atteint un seuil limite). Sur le Neptune, une barre d'erreur inférieure à 0.15 e correspond un signal de 1.5 V. Ce qui équivaut à une concentration minimale de 1,2

mmol/L de Nd dans la solution.

3.3.5 Standards, erreurs internes et externes

3.3.5.1 Standards et erreur externe

La précision que permet d'atteindre l'instrument utilisé est donnée au travers de la reproductibilité ou précision externe. Celle-ci est définie comme deux fois l'écart type (2σ) obtenu sur une série de mesures du même échantillon.

Nous avons mesuré au cours de cette thèse 240 standards (JM) contenant entre 200 et 250 ppb de Néodyme. La composition isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtenue (convertie en ϵ_{Nd}) ainsi que la barre d'erreur correspondante pour chaque standard est représentée dans la figure ci-dessous (Fig 6)

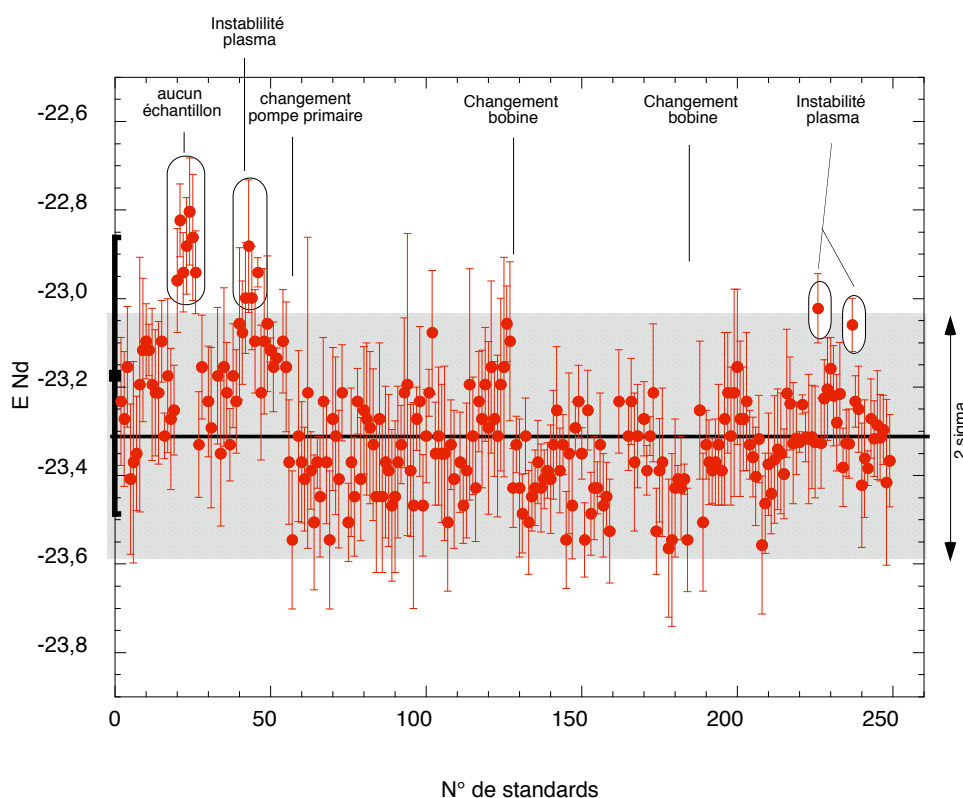


Fig 6 Mesures de la valeur en ϵ_{Nd} pour tous les standards JM depuis décembre 2004. Les ronds correspondent aux standards passés, le carré à la valeur du même standard passé sur le TRITON (TIMS) avec sa barre d'erreur, la ligne horizontale à la moyenne du standard JM obtenu sur le Neptune en tenant en compte des standards utilisés lors des mesures de nos

échantillons, l'aire grisée correspond à la barre d'erreur moyenne sur les rapports des standards passés sur le NEPTUNE (MC-ICP-MS).

La moyenne en ϵ_{Nd} du standard JM obtenue sur le Neptune est de $-23,31 \pm 0,27$ et celle du Triton à $-23,17 \pm 0,31$. La différence systématique est de $0,14$. La gamme de variations des standards par rapport à la valeur de référence indique donc une bonne reproductibilité et justesse du spectromètre de masse. En termes d'Epsilon, l'erreur instrumentale sur les différents rapports obtenus est de $25 \cdot 10^{-5}$.

Au cours de cette thèse, quelques problèmes sont survenus sur le spectromètre de masse et sont visibles sur les rapports isotopiques des standards JM (Fig 6): signal très instable (standards de 40 à 52), changement de la pompe primaire (standards de 22 à 30), problème avec la bobine (standards non représentés ici car valeurs complètement déviées), cathéter bouché au cours d'acquisitions automatiques. Lorsque les rapports isotopiques des standards JM étaient faux, je n'ai pas pu mesurer d'échantillon.

Au vu de la variabilité de la valeur des standards au cours du temps et afin d'avoir une valeur des rapports isotopiques en Nd la plus précise, nous avons décidé d'appliquer une méthode d'encadrement des échantillons par des standards, méthode proche de celle du bracketing: deux standards encadrent un groupe de 3 à 4 échantillons. Le rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ de chaque échantillon va être corrigé de l'écart entre la valeur de référence du Triton et celle de la moyenne des deux standards l'encadrant. Cet écart à la valeur de référence du Triton varie en fonction de la stabilité du signal entre $0,11$ et $0,2$. Par conséquent, si on ne corrige pas les rapports isotopiques de cet écart, on obtient des valeurs en ϵ_{Nd} après corrections systématiquement sous-évaluées de $0,1$ à $0,3$.

Nous avons également déterminé la reproductibilité des mesures du rapport isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ sur des échantillons provenant des 4 Sites étudiés au cours de cette thèse. Dix échantillons de teneurs en carbonates différents ont été dupliqués. Les résultats sont présentés Figure 7. La reproductibilité est bonne et a été estimée à $1,4\%$ ($\approx 0,14 \epsilon_{Nd}$). Il s'agit de la reproductibilité totale, en passant par prélèvement de l'échantillon, le leaching, le passage sur colonnes jusqu'à la mesure à l'ICMS.

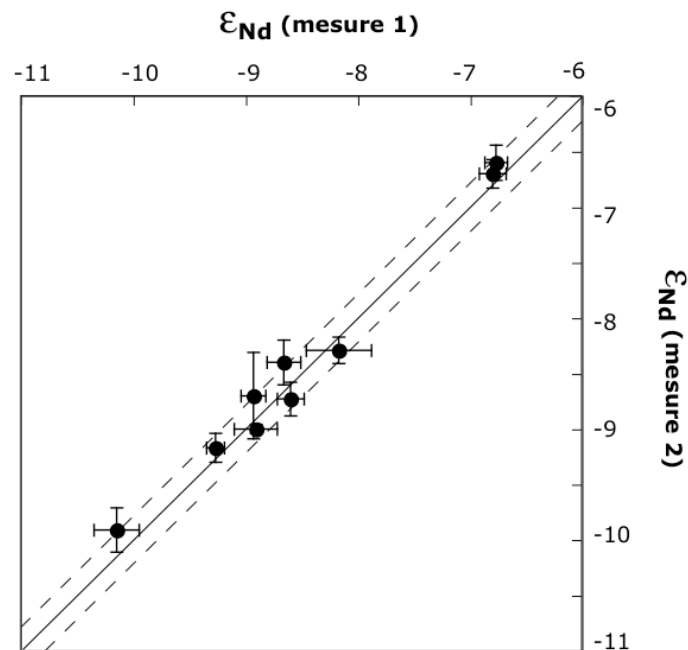


Fig 7 □ Reproductibilité du rapport isotopique ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) mesuré par ICPMS (et présenté en ϵ_{Nd}) pour 10 échantillons. Les lignes achevées représentent un écart de 14 ppm (0,2 ϵ_{Nd}).

La différence entre la reproductibilité des standards (0.25‰) et celles des échantillons (0.14‰) est dû au fait que les rapports mesurés pour les standards ont été déterminés sur toute l'année avec des fluctuations du signal et de son intensité. Contrairement aux standards, chaque échantillon a été corrigé de la déviation de la moyenne des standards mesurés à un temps donné (encadrant 3-4 échantillons) par rapport à la valeur de référence.

Les résultats obtenus sur les standards et les échantillons montrent une bonne reproductibilité. Ils valident donc nos analyses sur la fraction détritique et la fraction contenant le Nd marin.

3.3.5.2 Erreur Interne

L'erreur interne correspond au 2σ calculé pour les différents rapports isotopiques de chaque échantillon. La précision interne obtenue sur la mesure des ϵ_{Nd} de tous nos échantillons varie entre 0,05 et 0,40 unité ϵ_{Nd} , et la moyenne est de $\sim 0,148$ unité ϵ_{Nd} pour les échantillons de haute résolution temporelle (Site 757 et 758) et de 0,16 unité ϵ_{Nd} pour la valeur de tous les Sites réunis. L'erreur interne s'est améliorée au cours du temps. Entre la deuxième et la troisième année de thèse, la précision interne est passée de 0.1-0.4 unité ϵ_{Nd} à une résolution beaucoup plus fine, allant de 0.05 à 0.2.

3.4 Datation et résolution temporelle

3.4.1 Objectifs

L'objectif général est de définir une courbe âge = f(profondeur) pour chacun des Sites étudiés. La fonction f doit être définie avec une précision suffisante pour traiter le problème étudié. L'âge est obtenu en supposant que le taux de sédimentation est constant entre deux points de calibration. La précision sur cet âge va dépendre du nombre de points de calibration ainsi que de leur propre précision.

En fonction de la fréquence du phénomène que l'on souhaite observer, nous devons utiliser des outils de datation différents. Afin d'observer les variations en Nd sur différentes échelles de temps, trois fréquences temporelles ont été étudiées au cours de cette thèse: 1) de 0 à 70 Ma, 2) de 0 à 30 Ma, 3) de 0 à 5 Ma.

3.4.2 Précision, résolution et taux de sédimentation

3.4.2.1 Biostratigraphie

Une première datation rapide basée sur la biostratigraphie a été effectuée sur le bateau lors des différentes missions océanographiques.

L'âge stratigraphique est calculé en utilisant la profondeur de l'échantillon dans la carotte et le taux de sédimentation qui est considéré comme constant entre deux points de calibration biostratigraphique (Backman et al., 1988; Haq et al., 1990; Kroenke et al., 1991; Pierce et al., 1989). Pour les périodes qui nous intéressent, la biostratigraphie est principalement basée sur les nanofossiles et les foraminifères. Dans certains cas, les diatomés et les radiolaires sont pris en compte.

Pour affiner cette première estimation de l'âge, nous avons pour certaines périodes et certains sites souhaité raffiner la définition des fonctions $\text{âge} = f(\text{profondeur})$. Pour cela, nous avons utilisé la chimiostratigraphie et les isotopes de l'Oxygène

3.4.2.2 Chimiostratigraphie

3.4.2.2.1 Composition isotopique du Sr des carbonates

Une des façons de calculer l'âge des sédiments est d'utiliser la courbe du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer (méthode dite chimiostratigraphique). Le temps de résidence du Sr est de ~ 2 Ma, ce qui est supérieur au temps de mélange des océans (3000 ans). Le Sr est isotopiquement bien mélangé sur la globalité des océans. Mac Arthur et ses co-auteurs ont compilé toutes les données de Sr obtenues depuis 20 ans. À partir de celles-ci, ils ont défini une courbe de référence pour l'Océan mondial sur les carbonates océaniques assortie d'un intervalle de confiance (Mac Arthur et al, 2004). En mesurant les rapports isotopiques de la calcite de nos

échantillons et en les comparant à cette courbe de référence, il est possible de préciser la relation age-profondeur. Chaque mesure de Sr servira de points de calibration. Elle sera assortie d'une incertitude.

La méthode utilisée pour analyser le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer est la suivante : une attaque préférentielle a été effectuée sur la partie carbonatée de 14 échantillons (Site 707 et 757). Approximativement 100 mg d'échantillon total sont attaqués deux fois avec 2 mL d'acide acétique 0.1N. Le surnageant (représentant les 20 premiers pourcents de la masse totale en Sr) est prélevé et retiré afin de ne pas contaminer la fraction carbonatée par la fraction authigénique (Bailey et al, 2000). Puis, le résidu représentant 80 % de la fraction carbonatée est attaqué avec 10 mL d'acide acétique 0.1N. Le surnageant est de nouveau prélevé et enfin prêt pour l'étape suivante de séparation automatique du Sr par HPLC (méthode mise au point au Laboratoire, (Meynadier *et al.*, 2005)).

Les compositions isotopiques en Sr sont ensuite déterminées avec une haute précision sur le TIMS (Finnigan-TRITON). La durée de l'acquisition des données est de 2 heures. Elle permet d'effectuer 8 blocs de 9 cycles. La mesure de la ligne de base et le recentrage des faisceaux sont effectués entre chaque bloc. La précision obtenue est de 12 ppm. Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sont normalisés au rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ et la mesure répétée du Standard Sr-NIST nous a permis de déterminer une valeur moyenne de $0,710245 \pm 2$ (n= 7). La moyenne des blancs en Sr a été déterminée et estimée à 60 pg pour 200 ng déposés (la contamination en Sr est de l'ordre de 0.06%) et la valeur isotopique du blanc est très proche de la valeur de l'eau de mer. Les données sont présentées dans la table 2 de l'annexe A.

3.4.2.2.2 Chimiostratigraphie (Sr)

Les échantillons analysés sont datés en reportant sur la courbe de l'évolution temporelle du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer (MacArthur *et al.*, 2004). L'incertitude obtenue sur l'âge-Sr de l'ordre de 0,2 à 1,5 Ma. elle dépend de la pente de la courbe de référence au cours du temps et de la précision de la mesure $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

La comparaison entre les données chimiostratigraphiques (Sr) et les données biostratigraphiques montrent que la différence entre les deux âges est égale ou

inférieure à 1 Ma (Fig 8). De ce fait, en l'absence d'autre moyen de datation plus précis, nous avons considéré que ces événements étaient synchrones et avons recalé les signaux en Nd des Sites 707 et 757 (Fig 9).

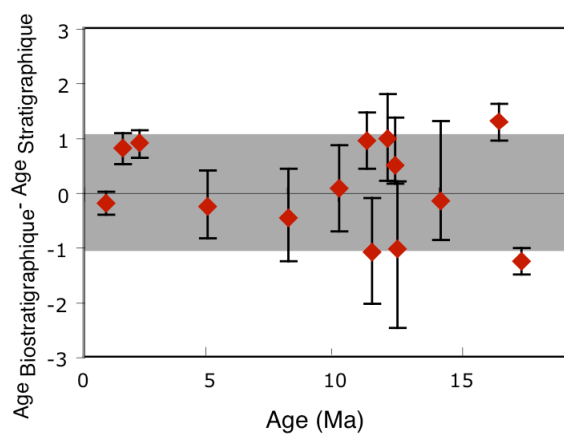


Fig 8: Différence entre l'âge biostratigraphique de nos échantillons et l'âge chemostratigraphique obtenu par l'analyse du Sr. La barre d'erreur correspond à l'erreur obtenue sur l'âge chemostratigraphique

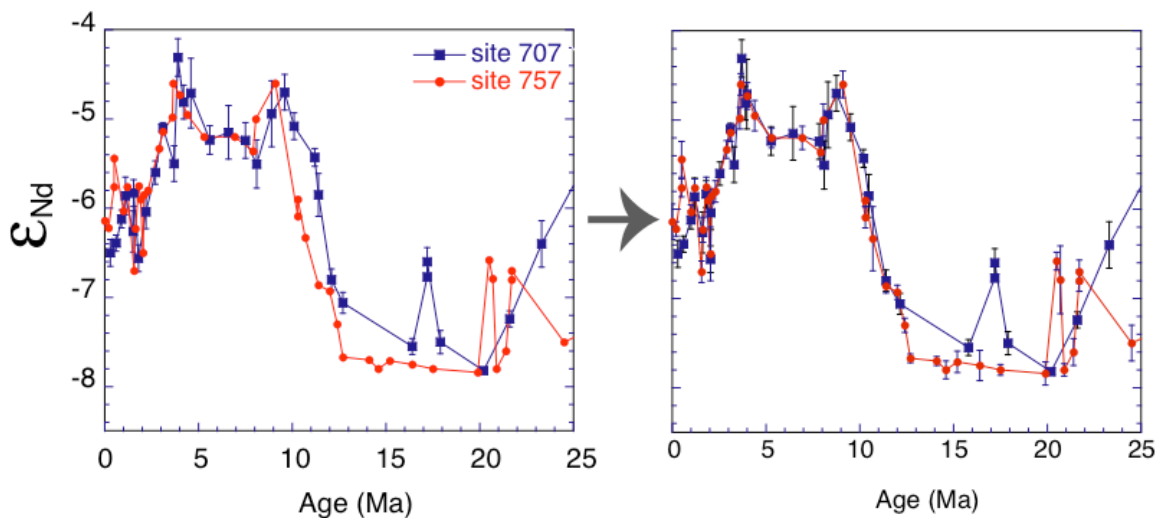


Fig9: Recalage de l'âge des échantillons pour les deux sites en tenant compte d'une erreur maximale sur l'âge chemostratigraphique de 1 Ma.

3.4.2.3 Les isotopes de l'Oxygène

3.4.2.3.1 La datation du Site 758

Pour le Site 758, nous nous sommes donc intéressés aux courtes périodes (glaciaires-interglaciaires) afin d'étudier la relation entre les variations climatiques et le signal en Nd de l'eau de mer. L'étude du Nd nécessite sur cette échelle de temps une grande précision sur l'âge. La chemostratigraphie basée sur le Sr et la biostratigraphie ne permettant pas d'obtenir une précision suffisante, il a fallu utiliser un autre outil de datation plus précis. Pour cela les isotopes de l'Oxygène sont les plus adaptés.

L'analyse du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sur les foraminifères planctoniques du Site 758 a été effectuée avec un pas d'environ 6 ka par Farrell *et al.*, (1991) sur les derniers 2,6 Ma. Afin de tenir compte des progrès obtenus dans la datation des cycles $\delta^{18}\text{O}$ depuis 15 ans, nous avons calibré les résultats de Farrell sur la courbe de référence. Les points de calage des inversions magnétiques ont aussi été utilisés. Pour cela,

nous avons utilisé comme courbe de référence celle obtenue en 2005 par Lisiecki *et al.*, (2005).

3.4.2.3.2 Datation du site 757

Pour le site 757 aucune donnée de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ n'est disponible dans la littérature. Nous avons analysé en collaboration avec Michael Hermoso du laboratoire de Biominéralisations et Paléoenvironnements (Université Pierre et Marie Curie), les isotopes de l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ (et du carbone $\delta^{13}\text{C}$) sur 60 échantillons de sédiments marins du Site 757 sur les derniers 500 ka.

La méthode traditionnelle consiste à séparer les différentes espèces de foraminifères afin de n'attaquer qu'une espèce. Cependant, nous avons décidé d'attaquer la totalité de l'échantillon car notre objectif est d'avoir une estimation au premier ordre de l'âge. Approximativement 5 mg d'échantillon broyés finement ont été attaqués sous vide pendant 10 minutes par de l'acide orthophosphorique anhydre (H_3PO_4 , $\text{O} \text{ H}_2\text{O}$) à une température de 50°C . Les gaz résultant de cette réaction sont : le dioxyde de carbone, l'eau et des gaz incondensables (principalement l'azote). Le dioxyde de carbone et l'eau sont ensuite piégés dans de l'azote liquide (N_2)_{Liq} et les gaz incondensables extraits. Puis, un piège à (CO_2)_{Liq}, va piéger l'eau et permettre l'introduction du CO_2 resté gazeux dans le spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse à double introduction et triple collecteurs utilisé est de type SIRA 9. Le gaz introduit et le gaz de référence vont subir un ajustement de volume afin que les deux gaz soient mesurés avec la même pression ionisée. Le CO_2 de l'échantillon est analysé grâce à une série de 10 mesures alternées «Référence-échantillon». Les deux rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mesurés vont être enfin corrigés de la température d'attaque et de la phase minéralogique attaquée (cad ici la calcite). Le standard interne du laboratoire (Mills) est calibré sur le PDB. La précision obtenue sur les différents isotopes est de 0,05 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de 0,05 à 0,1 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$.

Nous avons utilisé pour caler en âge les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ de nos échantillons la courbe de Bassinot *et al.*, (94) (fig 10) ainsi que la position du biomarqueur Pseudo

Lemiliana lacunosa dans la carotte (fig 11). Les résultats montrent une alternance Glaciaire-interglaciaire mais de manière moins franche que pour le Site 758 (Fig 10) car les analyses ont été faites sur de l'échantillon total (effet de dilution du signal). L'erreur obtenue sur l'âge est estimée à 30 ka.

Il est important de noter que nous nous intéressons principalement au calage entre les données en $\delta^{18}\text{O}$ et δ_{Nd} pour voir le comportement de l'un par rapport à l'autre au cours des périodes Glaciaire- Interglaciaire. Par conséquent, la précision sur l'âge que nous avons obtenu pour nos deux Sites nous suffit amplement.

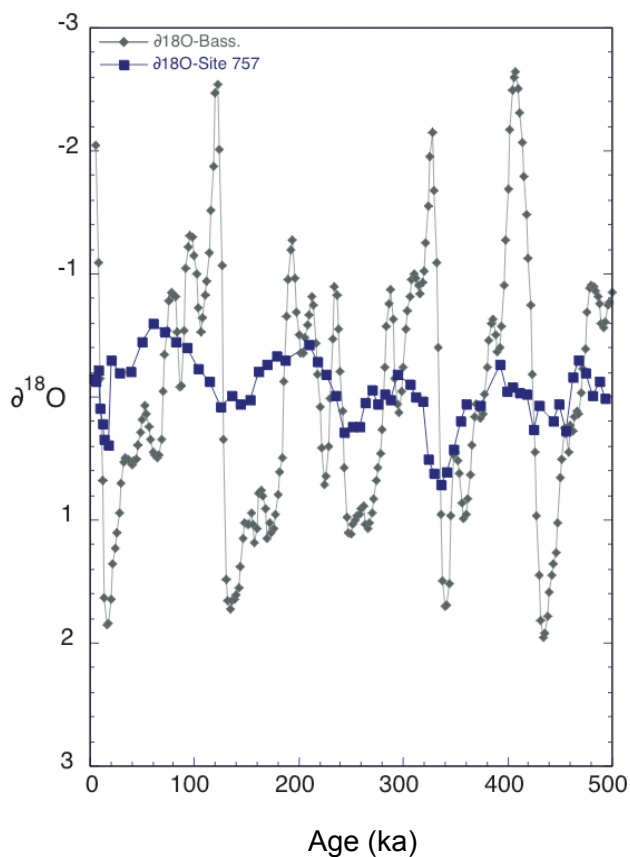


Fig 10 □ Données obtenues en $\delta^{18}\text{O}$ sur les échantillons du quaternaire du Site 757 (carré). Les données sont calées sur la courbe en $\delta^{18}\text{O}$ de Bassinot *et al.*, (1994).

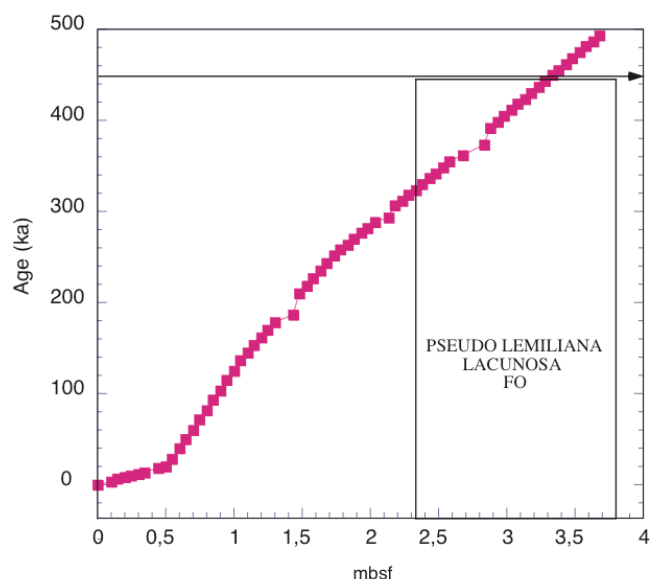


Fig 11 Profondeur d'apparition de Pseudo Lemiliana Lacunosa (nannofossil calcaire) dans la carotte du Site 757. La courbe représentée par des carrés correspond au taux de sédimentation de la carotte. FO = firste

3.5 Avantage des sédiments marins sur les croûtes de Mn.

Nous avons comparé les valeurs en ϵ_{Nd} de quelques Sites ODP aux valeurs en ϵ_{Nd} des croûtes de manganèse de l'Océan Indien et du Pacifique (Fig 12). Les résultats montrent une différence notable entre le signal en Nd des croûtes, suggérant un Océan Indien homogène, et celui des sédiments marins suggérant des fortes variations du signal en Nd au cours du temps.

Les questions qui se posent alors sont d'où vient cette différence de signal en Nd et comment justifier notre choix pour l'étude des sédiments marins.

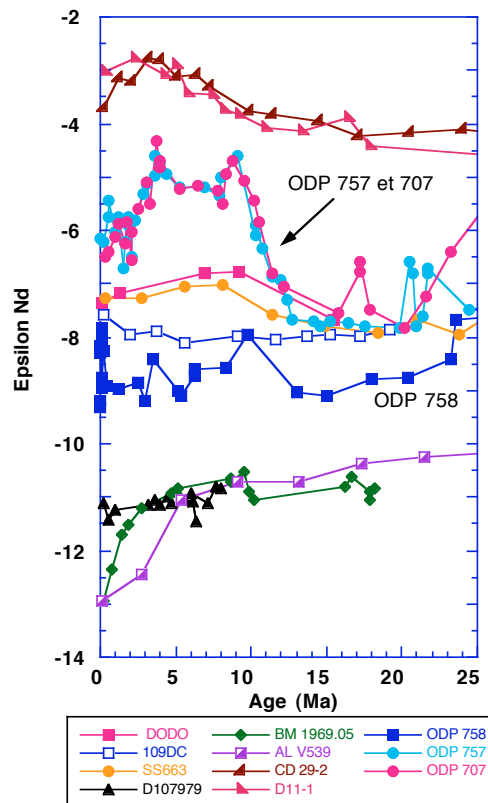


Fig 12 □ Présentation des données ϵ_{Nd} des Sites ODP 758, 757 et 707 de l'Océan Indien (Leaching acide acétique) et des croûtes de Manganèse des différents océans (références voir Franck, (2002)). Sur 25 Ma, l' ϵ_{Nd} de l'eau de mer mesurée sur les sédiments marins montre une variation dans l'Océan Indien entre -9,5 et -4. Entre 25 et 15 Ma, les Sites enregistrent un signal en ϵ_{Nd} assez proche qui va se différencier très nettement à partir de 15 Ma. Les valeurs en ϵ_{Nd} des croûtes de manganèse montrent une valeur en ϵ_{Nd} quasi constante sur 25 Ma.

3.5.1 Résolution temporelle

La datation des croûtes de manganèse SS663, 109DC (centre Océan Indien) et 13 Kd (vers Sumatra) a été obtenue par la mesure du rapport $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ des croûtes avec un pas d'échantillonnage millimétrique. Les taux de croissance des trois croûtes ont été mesurés et estimés à $1,55 \pm 0,2$, $2,82 \pm 0,14$ et $4,31$ mm/Ma respectivement pour les croûtes 109DC, SS663 et 13 Kd. Pour les Sites ODP, le pas d'échantillonnage est de l'ordre de 2 cm et les taux de sédimentation varient entre 0,5 et 20 m/Ma.

Si on fait un rapide calcul de la résolution temporelle obtenue sur les trois croûtes de manganèse et sur les Sites ODP à partir de l'équation $\Delta t = \text{épaisseur} / \text{taux}$

de croissance, on obtient alors une résolution temporelle entre 100 et 500 ka pour les croûtes et entre 1 et 40 ka pour les sédiments. La résolution temporelle des carottes marines est donc au minimum 100 fois supérieure à celle des croûtes de manganèse. Les valeurs en ϵ_{Nd} des croûtes de manganèse sont par conséquent des valeurs moyennées sur un intervalle de temps de quelques centaines de milliers d'années voir plus dans certains cas.

3.5.2 Sédimentation

La sédimentation des carottes marines est calme et homogène lorsque les Sites étudiés sont loin du plateau continental et par conséquent loin des turbidites. Ceci est le cas pour nos cinq Sites. Au contraire, la croissance des croûtes de manganèse est hétérogène.

Le profil temps = f(âge) est aussi un des paramètres importants dans la datation des échantillons. La méthode développée depuis 30 ans pour dater les sédiments carbonatés permet une très bonne datation absolue même après 10 Ma. Date à laquelle le ^{10}Be a totalement décru. Nous utilisons pour les carottes marines un profil linéaire avec un pas d'échantillonnage très resserré (tous les 0,5 Ma) tandis que pour les croûtes, le pas d'échantillonnage est beaucoup plus grand et par convention, on considère un taux de croissance constant et on fait une approximation linéaire. Cette méthode fausse la datation.

3.5.3 Profondeur d'échantillonnage

Les différences entre le signal en Nd perçu par les croûtes de manganèse et les sédiments marins peuvent être aussi expliquées par une différence de profondeur d'enregistrement. En effet, les croûtes de manganèse étudiées dans l'Océan indien sont situées à des profondeurs comprises entre 4100 et 5300 m tandis que celles des sites ODP entre 1600 et 2900 m. Par conséquent les croûtes de manganèse enregistrent un signal en Nd profond et les sédiments marins un signal de surface et/ou de profondeur intermédiaire. Cette observation est soutenue par la comparaison entre les signaux isotopiques en Nd du Site 807 (chapitre V, article 2) et des croûtes de manganèse de l'Océan Indien localisées à des profondeurs

semblables aux Sites (Ling *et al.*, 1997). Les données suggèrent une bonne concordance des signaux en Nd.

Le nombre de croûtes de manganèse disponible dans les lithothèques et muséums du monde est très inférieur à la banque de données des forages ODP et des autres cartothèques mondiales des institutions océanographiques. Un nombre important de croûtes de Mn a été étudié depuis 15 ans. Nous avons montré que malgré la différence de concentration en Nd entre les croûtes et les sédiments la même précision peut être atteinte.

Compte tenu de l'ensemble des paramètres (localisation, datation, taux de sédimentation et disponibilité), nous pensons que les sédiments marins carbonatés ont un très grand potentiel pour l'étude du signal en Nd de l'eau de mer au cours du temps.

Références

- Backman, J., Duncan, R.A. and et al, 1988. Proc. ODP, Init. Repts., 115:, College Station TX (Ocean Drilling Program).
- Bailey, T.R., McArthur, J.M., Prince, H. and Thirlwall, M.F., 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology*, 167(3-4): 313-319.
- Bassinot, F.C. et al., 1994. The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal. *Earth and Planetary Science Letters*, 126(1-3): 91-108.
- Bayon, G. et al., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology*, 187(3-4): 179-199.

- Burton, K.W. and Vance, D., 2000. Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay Bengal recorded by planktonic foraminifera. *Earth Planetary Science Letters*, 176: 425-441.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: tracers of the past ocean circulation and erosional input. *Reviews of geophysics*, 40(1): 1 à 40.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., Zindler, A., Prospero, J. and Chester, R., 1988. Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(4): 367-378.
- Haq, B.U., von Rad, U., O'Connell, S. and et al, 1990. Proc. ODP, Init. Repts., 122:, 122, College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Kroenke, L.W., Berger, W.H. and Janecek, T.R., 1991. Proc. ODP, Init. Repts., 130:, 130, College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Ling, H.F. et al., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1-2): 1-12.
- Lisiecki, L.E. and Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20(PA 1003, doi: 10.1029/2004PA001071).
- Mc Arthur, J.M., Howarth, R.J. and Bailey, T.R., 2001. Strontium isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best Fit to the Marine Sr-Isotope Curve for 0-509 Ma and Accompanying Look-up for Deriving Numerical Age. *The Journal of Geology*, 109: 155-170.
- O'Nions, R.K., Frank, M., von Blanckenburg, F. and Ling, H.-F., 1998. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 155(1-2): 15-28.
- Pierce, J., Weissel, J. and et al., 1989. Proc. ODP, Init. Repts., 121 : College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R. and Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1-2): 205-220.
- Rutberg, R.L., Hemming, S.R. and Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotopes ratios. *Nature*, 405: 935-938.

Chapitre 5

Les 30 deniers Millions d'années

5.1 Introduction-résumé

Au début de Cénozoïque, les Océans Indien et Pacifique étaient connectés. Les reconstitutions paléotectoniques ont montré que la région indonésienne avait connu une réorganisation tectonique majeure depuis 20 Ma provoquant une restriction importante de la connexion équatoriale. Le mouvement progressif vers le Nord de la plaque Indienne accompagné de l'évolution d'îles volcaniques indonésiennes a transformé la configuration du passage depuis l'Océan Pacifique vers l'Océan Indien modifiant le trajet et la quantité des masses d'eau y entrant.

La complexité de la tectonique des archipels Indonésiens rend difficile les reconstitutions de la paléocirculation et la datation de la fermeture du passage Indonésien est par conséquent encore débattue. L'utilisation conjointe des isotopes du Nd et des données paléotectoniques ont permis de résoudre ce conflit. Nous avons étudié les conséquences de cet événement sur la circulation océanique équatoriale globale et daté la fermeture du passage Indonésien. Quatre Sites ODP localisés dans l'Océan Indien (sites 707,757,758) et dans l'Océan Pacifique (site 807) ont été étudiés sur plus de 25 Ma (fig 1). Leur teneur élevée en carbonates permet d'obtenir une haute résolution temporelle ainsi qu'une datation précise de nos échantillons.

Les résultats ont montré que la différence entre les signaux en ϵ_{Nd} du site localisé dans l'Océan Pacifique et du site situé proche de la Baie du Bengale était de 2,2 unité ϵ_{Nd} il y a 25 Ma et de 6,5 unité ϵ_{Nd} à l'heure actuelle et qu'au sein même de l'Océan Indien, elle était de 2 ϵ_{Nd} unité il y a 25 Ma et de 4 unité ϵ_{Nd} à l'actuel (fig 2).

En outre, les isotopes du Nd corrèlent remarquablement entre les Sites 707 et 757 pourtant distants de 3000 km. En effet, les signaux en Nd des deux sites sont identiques à partir de 13 Ma. Ils reflètent la présence d'une masse d'eau correspondant à un courant équatorial Est-Ouest balayant les deux sites dès le milieu du Miocène.

La question que nous nous sommes posée est de savoir pourquoi les deux sites étaient affectés par ce courant à partir de 13 Ma et quel a été l'impact de ce courant sur la circulation océanique. La clef du scénario est basée sur l'interaction entre les plaques tectoniques, la paléoposition des sites et la circulation océanique. Avant 30 Ma, l'Australie était rattachée à l'Antarctique. La connexion Indien-Pacifique était donc grande ouverte. À cette époque, cette connexion permettait très probablement le passage de deux courants: un allant de l'Océan Indien vers l'Océan Pacifique et un autre allant de l'Océan Pacifique vers l'Océan Indien. Le courant provenant du Sud de l'Océan Indien devait être beaucoup plus fort que le courant venant du Pacifique avec des valeurs de ϵ_{Nd} comprises entre -8 et -6. Les deux masses d'eau se mélangeaient très probablement abaissant ainsi la valeur en ϵ_{Nd} du courant provenant du Pacifique vers des valeurs moins radiogéniques. Puis la remontée vers le Nord de l'Australie a causé la fermeture progressive du passage indonésien et l'ouverture du passage de Tasmanie (au Sud de l'Australie). Ainsi s'est mis en place un courant massif Antarctique circulaire (ou ACC) profond. La formation de l'ACC associée au rétrécissement du passage indonésien à 13 Ma a dû modifier la circulation océanique Indienne avec un arrêt du courant allant de l'Océan Indien vers l'Océan Pacifique et une intensification du courant venant dans le sens opposé. Ce courant passant par la zone des arcs indonésiens s'est alors chargé en Nd radiogénique. La mise en place de ces arcs accompagnée des pics d'activité volcanique à 11-10 Ma et 3-4 Ma peut expliquer la forme du signal en Nd des Sites 757 et 707 enregistré par le courant équatorial Est-Ouest. Les résultats que nous avons obtenu associés à ces phénomènes d'ouverture nous ont permis de proposer un scénario de circulation océanique depuis 30 Ma (fig 3).

Il est important de souligner que les deux croûtes de manganèse, SS663 et DODO, localisées respectivement à 5300 km et 4900 km de profondeur) montrent la tendance des sites 707 et 757 mais de manière très lissée. Cela reflète

probablement leur forte profondeur au vue de leur profondeur respective. Ces données confirment l'existence d'un courant Est-Ouest de surface et profond qui s'est intensifié à 13 Ma.

La paléoreconstruction des sites a permis de localiser l'étendue du courant équatorial entre 2°N et 18°S (équivalent à environ 2100 km). La concordance quasi parfaite des valeurs en ϵ_{Nd} des sites 707 et 757 suggère qu'aucune autre masse d'eau n'a perturbé le signal isotopique en Nd de ce courant depuis 13 Ma. Le signal a enregistré la fermeture progressive du passage Indonésien. En effet, la baisse de la composition isotopique en Nd à 4 Ma peut s'expliquer par la fermeture progressive du passage indonésien jusqu'à 2 Ma tandis que les fluctuations en ϵ_{Nd} des derniers 2 Ma sont dues à la mise en place des cycles glaciaires-interglaciaires.

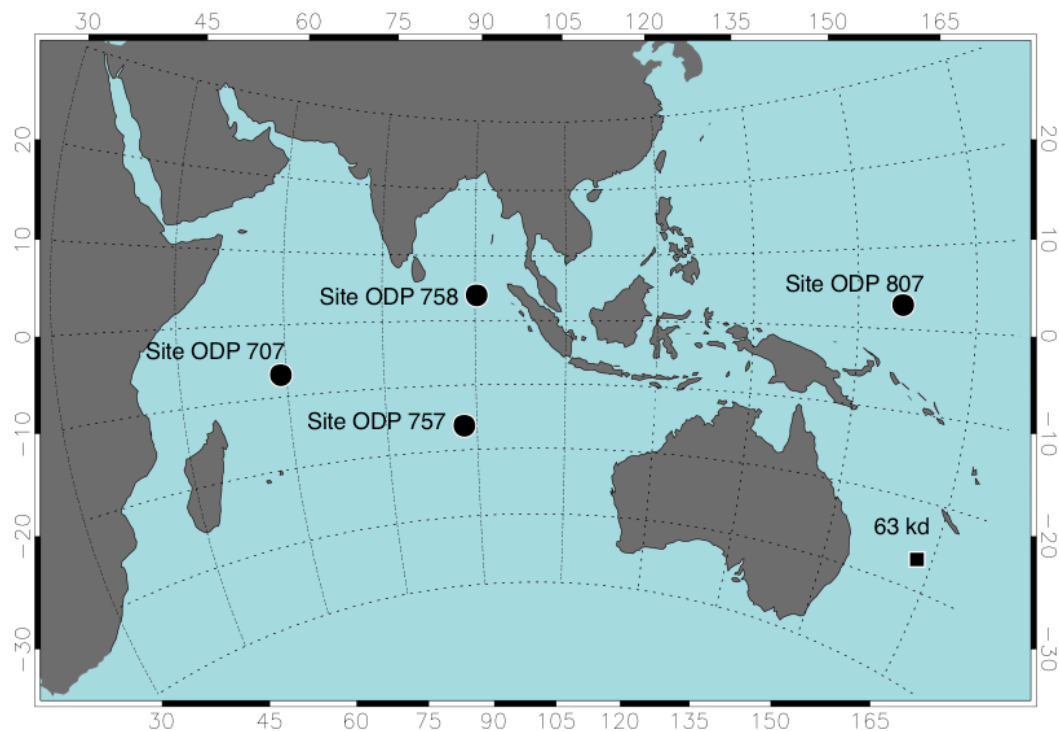


Fig 1: localisation des sites ODP 707, 757, 758 et 807 et de la croûte de manganèse 63 kd (Van de Flierdt et al, 2004).

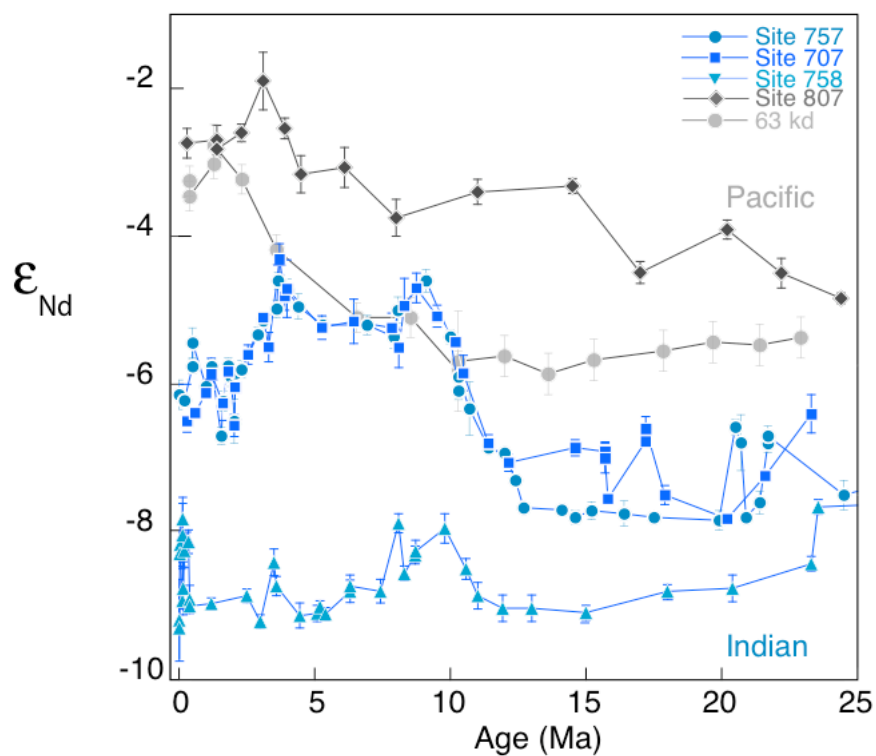


Fig 2: valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer enregistrées par les sediments marins des Sites ODP 758, 757, 707 situés au nord de l'Océan Indien et du site 807 situé au nord-ouest de l'Océan Pacifique durant les derniers 25 Ma. Les valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer de la croûtes de Mn 63 kd sont aussi présentées.

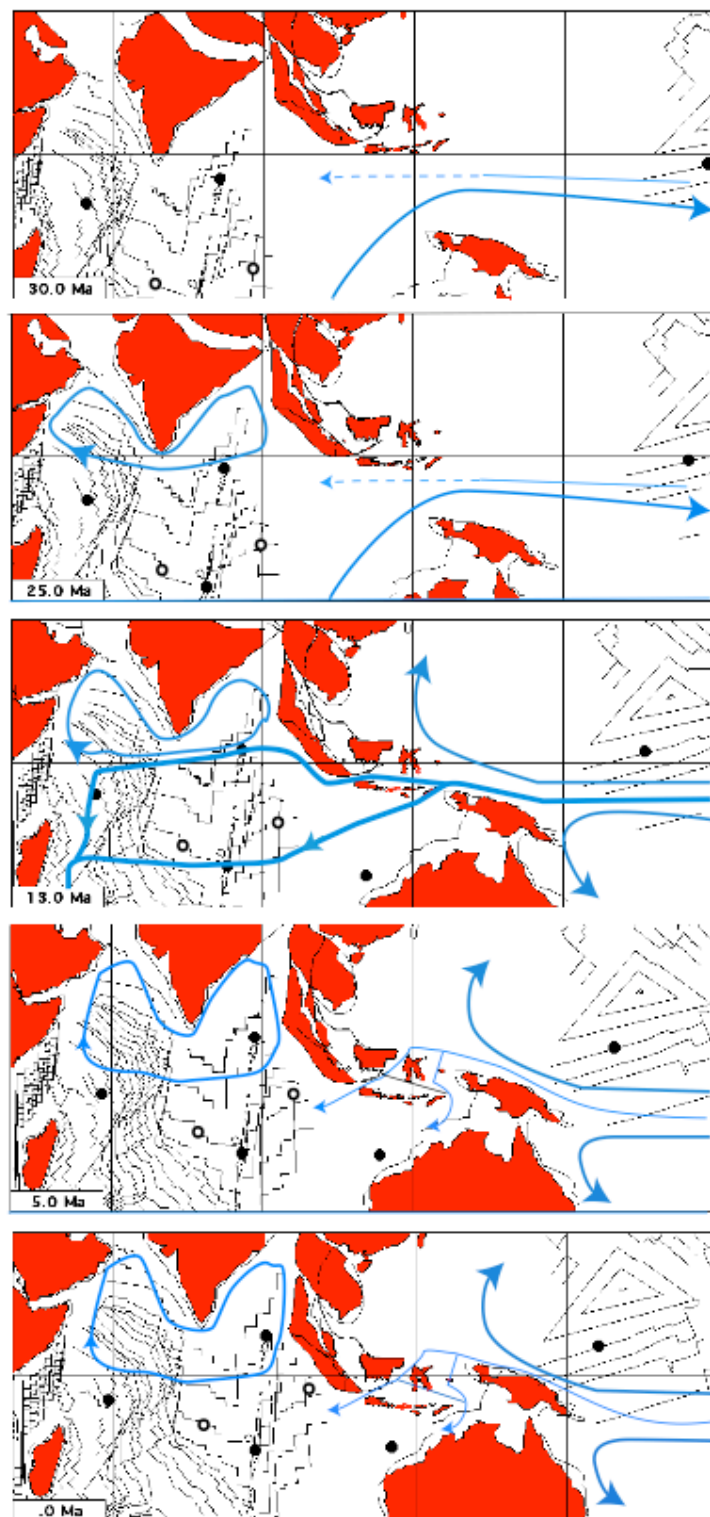


Fig 3 Reconstitutions Tectoniques de la connection entre les Océans Indien et Pacifique à 30, 25, 13 et 5 Ma (reconstitutions de Jean Besse, laboratoire de paléomagnétisme, IPGP, utilisation du logiciel Paléomac (Cogné, 2003)). Sont portés les courants étudiés dans cet article ainsi que le courant circulant le long de l'Inde, les Sites ODP étudiés (ronds pleins) et les croûtes de manganèse SS663 et 109 DC (rond vide)

5.2 Article 2 □ The Mid-Miocene equatorial Oceanic Jet in the Indian Ocean studied by high resolution Nd isotope stratigraphy

The Mid-Miocene equatorial Oceanic Jet in the Indian Ocean studied by high resolution Nd isotope stratigraphy

Alexandra T. Gourlan⁽¹⁾, Laure Meynadier⁽¹⁾ and Claude J. Allègre⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Laboratoire de Géochimie-Cosmochimie, Institut Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, 2 place Jussieu, 75005 Paris.

Abstract: Sediment cores were studied by high resolution Nd isotope stratigraphy to extract the seawater signal of the Indian Ocean. Remarkable results were obtained for the last 25 Ma. From 13 Ma to 3 Ma, the ϵ_{Nd} of seawater varies in coincidence at two ODP sites distant from 3000 km on each side of the Indian Ocean. This observation establishes for the first time the existence of a strong broad westerly oceanic current (the MIOJet) in the Indian Ocean during the time of the closure of the Indonesian gateway. This MIOJet seems to be a dominant feature for the reorganization of Indian Ocean paleocurrents concomitant with the cooling trend of the climate.

Global climate change has been influenced strongly by the reorganization of oceanic circulation patterns, which are significantly altered by the opening, and closing of gateways between different ocean basins. The convergence of the Eurasian, Pacific, Australian and Philippine Sea plates, seen in the paleoceanography, biogeography and paleoclimatology, are the cause of modifications of pathways through the Neogene and Quaternary time. We focused our attention on the closure of the gateway between the Pacific and Indian Oceans during the Miocene and on its consequence on the global oceanic circulation.

Three sedimentary cores located in the Indian Ocean and one in the Pacific Ocean have been studied. Sites 758 and 757 were cored by the Ocean Drilling Program (ODP) on the Ninetyeast Ridge at a latitude of 3°N and -17°S respectively. Site 707 is situated on the western Indian Ocean near the Seychelles islands. Site 807 is located on the Northern rim on Ontong Java Plateau in the Eastern Equatorial Pacific Ocean (Fig. 1). We have measured the ϵ_{Nd} of the fossil seawater at these four locations for the past 25 Ma. We developed a new technique of differential chemical dissolution, which removes the Mn coating around microfossils in which the Nd seawater is trapped. Details of this technique are briefly presented in the Method's paragraph and developed elsewhere. Due to the high sedimentation rates of these pelagic core (≈ 10 mm/kyrs), each 2 cm-sample averages 1 to 5 kyrs. The chronology was obtained first by micropaleontology [1] and by calibrating Sr isotopes

analyzed on the carbonate fraction of selected samples to the reference curve of McArthur et al [2].

Two main features can be observed on the data (Figure 2; Table 1). Firstly, the increasing difference between the four signals on the last 25 Ma-period. During this period, the records at ODP 758 (Indian Ocean) and ODP 807 (Pacific Ocean) encompass all ϵ_{Nd} data. Their difference increased from 2.2 ϵ -unit at 25 Ma to 6.5 presently, reflecting the progressive separation of the two oceans. This tendency persists if only the Indian cores are considered. In the modern Indian Ocean there is three ϵ -unit difference in ϵ_{Nd} between the Sites 758, 757 and 707 whereas 25 Ma ago ϵ_{Nd} was the same. This suggests a significant reorganization of the oceanic circulation. The second point is the astonishing coincidence since 13 Ma of the records at Sites 757 and 707 and their very large variations through time. The aim of this paper is to investigate the origin of the similarity of the Nd isotopic composition of seawater at two sites separated by more than 3000 km during more than 10 My.

The variations of ϵ_{Nd} consist of a rise, which began at 13 Ma, from $\epsilon_{Nd} = -7$ up to -4.5 at 9 Ma (Fig 2). Followed by a small decay down to -5.5 throughout the next million years. From 8 to 5 Ma, the two signals are almost constant but rise again up to $\epsilon_{Nd} = -4.2$ at 3 Ma. Then, the signals shift gradually back and remain uniform between -5.6 and -6.6 for the last two million years. This characteristic pattern will be quoted hereafter as the “cat’s head”. The coincidence of the two signals starts at the same time as the rise of ϵ_{Nd} begins. In the two others sites this pattern is not present. Even though, looking in more detail, the sites 758 and 761 show clearly a peak also around 10 Ma. We can compare these results with those obtained on three Fe-Mn crusts studied in the region [3, 4]. The amplitude of these records is much smaller. Crust 109DC, which is farther south, shows absolutely no variations. On the contrary, the two others, located in the Tropical Latitudinal Band, show a slight increase of ϵ_{Nd} starting at 13 Ma but this signal is strongly attenuated compared to that of the sedimentary cores. However, this may in part reflect the fact that the crusts were sampled at a water depth between 4500 and 5000 m, which is much deeper than our cores.

The isotopic compositions of Nd in the ocean are a mixture of eroded material coming ultimately from continents and from volcanoes (oceanic islands and island arcs). To interpret our observations, we must identify as precisely as possible the sources of continental and volcanic Nd in the Indian Ocean water. The sources for continental erosion are the Himalayan rivers: in the east the Ganges-Brahmaputra and Irrawady. ϵ_{Nd} of these rivers varies from -14

to -12 [5]. The volcanic sources are clearly the Indonesian volcanic arcs, which show ϵ_{Nd} from -4.2 to 3.3 [6]. In addition, two oceanic waters masses are added in the Indian Ocean: first, the Atlantic water which came from the South through the Antarctic Circumpolar Current with an ϵ_{Nd} average of -12 and secondly, the Pacific equatorial water coming from the East. Pacific waters have a present value of -3 but, as shown by Site 807, were less radiogenic in the past (-5 or -6). At the present time, the Indonesian throughflow injects water of Pacific origin in the Indian Ocean. The main route is through the Celebes Sea and the Makassar Strait. The second route of lesser importance flows through the Molucca and the Seram seas [7, 8].

To evaluate the average value of Nd isotopic composition of Indian seawaters through time, we can use the value recorded by the Mn crusts. This value fluctuates between -8 and -7 . This corresponds also to the average values of Site 707 and 757 before 13Ma .

The sudden rise of the ϵ_{Nd} values at 13Ma necessarily corresponds to a very large addition of radiogenic Nd to the Indian waters. The different end-members identified above show that the more radiogenic values are located on the east of the Indian sites and that radiogenic Nd comes either from the Pacific Ocean or from the volcanic islands. On the other side of the Indonesian gateway, the Pacific seawater shows sign of any sudden evolution and ϵ_{Nd} has increased steadily since 25Ma . Therefore, the high ϵ_{Nd} obtained after 13Ma in the Indian Ocean can only be explained by the fact that the equatorial current coming from the Indonesian strait increases suddenly and/or becomes more radiogenic. Two evidences favored a strong current. First, very distant sites record exactly the same ϵ_{Nd} value. This shows that exactly the same water-mass bathed Sites 707 and 757. Second, Site 707 has always been at a very large distance from the Nd sources (more than 6000km) and radiogenic Nd has to be transported on this large distance without been dispersed. The establishment of this current can be precisely dated at $13\pm 0.5\text{Ma}$ and is clearly related with the progressive closure of the Indonesian strait. As recorded in Mn-crusts its contribution at greater depth is very attenuated. This shows that from 13Ma to 3Ma , the Indian Ocean circulation was dominated by a westerly strong surface and intermediate oceanic current. This current will be named hereafter the Miocene Indian Ocean Equatorial Jet (MIOJet).

Since 40Ma , the plate tectonic evolution of the region including the opening of Tasman Strait in the South and systematically the closure of Indonesian Strait in the North plays the largest role. We will compare the oceanic circulation in the Indian Ocean at the present day

with the one prevailing 40Ma ago, when the Indonesian strait was widely open and the Tasman strait almost closed [9].

In the modern ocean surface currents are stable in the South but very variable in the North because of the instability created by the monsoon regimes. In the North and in the equatorial region, the circulation is reversing between summer and winter. In the South, a strong westerly equatorial current turns south, to the west of Madagascar. At the extreme South, the Antarctic circumpolar current (ACC) flows eastward through the Tasmanian Strait in the Pacific. In the North-East, despite a compact distribution of oceanic islands, a quite strong current of about 3 sverdrup [10] passes from the Pacific to the Indian Ocean.

The oceanic circulation forty million years ago is evidently not so well known. Australia and Antarctica were not separated, the Tasman strait was still closed and the ACC was not present [9]. All exchanges between the Indian and Pacific oceans occurred through the wide-open Indonesian gateway. This broad space was filled in by surface or intermediate currents flowing in opposite directions: in the North a Pacific to Indian Ocean current (PIC) and in the South an Indian Ocean to Pacific current (IPC). Certainly, a bottom current in this region was also flowing from the Indian Ocean to the Pacific Ocean.

During the drift of the Australia plate to the North, the IPC flowing through the Indonesian Passage disappeared and the water from the Indian Ocean to the Pacific flows through the Tasman Strait. This scenario is in agreement with the observation of ϵ_{Nd} evolution recorded in the Mn crust 63Ma dragged in the East of Australia [11]. Even if the chronology is not absolutely precise, the continuous increase of ϵ_{Nd} since 12-13Ma corresponds to the decrease in the contribution of the low ϵ_{Nd} values coming from Indian Ocean flow.

Using isotopic data and the plateotectonics reconstitution, we should answer the three following questions, all related to the characteristics of the MIOJet. 1) What is the geometry of this current and how important is this feature in the Indian Ocean circulation? 2) Why such phenomenon is suddenly recorded at 13Ma and how does it end 3Ma ago? 3) How can the complete shape of the ϵ_{Nd} evolution in the MIOJet be explained?

The reconstruction of the Plate tectonic geometry for the last 30Ma around the Indian Ocean was achieved by various authors [12-15]. Hall [13] gave a general synthesis but more recently J. Besse included the opening of the China Sea and therefore modified the reconstruction on the North-East of the Indian ocean. If both reconstructions give good constrains for the distance between continents, here Asia, Australia and Antarctica, they are

far less accurate for the detail of the relative topology of the various Indonesian islands. Besse's reconstructions are presented in Fig. 3. It is also presented the paleo-positions of the 4 sites through time. During the last 25 Ma, the sites 707 and 761 were almost fixed; fasten to the African Plate and the Australian Plate respectively. On the contrary, Sites 758-757 drifted to the north for over 15° in 40 Ma. During the last 25 Ma, Site 707 and 757 have always been located on different side of the Carlsberg oceanic Ridge.

This reconstruction allows sketching the extension of the MIOJet from 12 Ma to 4 Ma (Fig. 3). It starts near the Java-Timor Islands and broadens to the West and almost certainly turns to the South progressively. Since the characteristic pattern (ie "the cat's head") of the MIOJet is not reproduced at Site 758 and using the analogy of the present day circulation, we also can surmise the existence of a second independent current North of the equator.

Before 13 Ma, in the southeast, the IPC flowed northward off the Australian coast, passed north of the Papua New Guinea and finally mixed with the western Pacific Ocean water. The movement of the Australia and Papua New Guinea to the North closed this way at 13 Ma, therefore the IPC stopped, allowing the establishment of the MIOJet. This is a major reorganization of the Indian Ocean currents.

To explain the rise of seawater ϵ_{Nd} is to admit that, because of the movement of Papua New Guinea Prong to the North, the Pacific-Indian Current shifted north and started to pass through the archipelago of the Indonesian islands. This area was full of active volcanoes produced by the subduction processes. This volcanic environment has added massively very radiogenic Nd ($\epsilon_{Nd} \approx +2$) into the water. The ϵ_{Nd} of the water mass transported by the MIOJet increased gradually from -7 to -4.5.

According to plate-tectonics reconstruction deduced from paleomagnetic poles (Fig. 3), several islands closed the Indonesian gateway, therefore the PIC ought to pass through complexes channels between the islands before entering the Indian Ocean. However, this complex transport of the water from the Pacific to the Indian Oceans is difficult to reconcile with the homogeneity of the MIOJet. At the present day, the two routes through the Indonesian Archipelago create such situation with non-coherence between East and West.

The uniformity of the water in the MIOJet suggests a unique entry point of well-mixed water. Therefore, we suggest that Banda arc, Sulawesi and Borneo were farther North much closer to the Asian continent as shown by reconstructions in Figure 3. The development of this interarc-basin occurred much later. This is in agreement with several tectonics works, which suggest the development of the Indonesian interarc as quite recent [6, 15, 16].

The transition from 13 Ma to 10 Ma was rapid as attested by the MIOJet pattern but also the pattern of the Nd isotopic composition of seawater recorded in the 63Kd Mn crust in the Pacific.

Another question is the exact cause of the pattern (in “cat head” for ϵ_{Nd}) after 13 Ma (fig 2). Two hypotheses can be proposed which are not mutually exclusive. One is to admit an increase in intensity of the Jet from the Pacific increasing the contribution from the Pacific and modulated later on from 9 Ma to 4 Ma. A second one is to consider that this North current is linked with the development of the Sunda Banda arc and those variations translate the volcanic activities on the arc. The collision between the western Sulawesi and Australian margin have caused the raising of Bali, Lombok and Sumbawa islands which produced an extensive magmatic activity beginning at 10 Ma for the eastern New-Guinea and at about 11 Ma for the Western Sulawesi and Halmahera arc [13]. Consequently, the Pacific flow had to pass on the Indonesian gateway through a volcanic area and radiogenic Nd had build up on these flows. These observations can explain the ϵ_{Nd} shift toward more radiogenic values.

From 9 to 4 Ma, the Nd signal remained relatively constant. At that time, the progressively northward movement of the Australian block caused the east movement of New Guinea and allowed a passage of a constant quantity of flow through the Timor Sea and through the Lombok Strait (Fig 3). This flow continued to carry the radiogenic Nd produced by the weathering of the Indonesian Arc rocks. A combination of the two phenomena with an increase of Mio jet combined with a fluctuation in the activity of the Arcs can be an explanation as well.

As we point out, the situation has changed for the last 4 Ma. The variations of ϵ_{Nd} for both sides of the Indian Ocean start to be no more correlated. From 4 Ma to 2 Ma, the system closed progressively and was locked 2 Ma ago which can be explained by a reducing of the Pacific flux entering into the Indian Ocean at 4 Ma (as suggested by Cane and Molnar [17]) which probably remaining constant for the last 2 Ma. This coherent with the tectonic data: the collision between the eastern Banda volcanic arc with the Australia margin at 3 Ma has caused the decrease of the Indonesian flow into the Indian Ocean [13]. In addition, Australia and New-Guinea were located 2°-3° South of their present position at 3-5 Ma. Their collision have caused the uplift of islands (such as Timor, Seram, Halmahera) in the Celebes, Flores, Banda and Timor Seas as well as a raising of the seafloor since 4 Ma. Consequently, just a slightly water mass could pass through the Molucca Sea and main Pacific flow could pass through the Makassar Strait [17]. Furthermore, the collision of the East Sunda-Banda arc and

the Australian margin have caused cessation of the volcanic activity on the island of Wetar, Lirang, Atauro at 3 Ma and then have progressively spread to the Romang, Alor and the Pantar Strait islands [18]. However, the probable decrease of volcanic activity (which corresponds to a decrease in the supply of radiogenic Nd) and closure of the Indonesian gateway can explain a decrease of $-1,5 \text{ } \epsilon_{\text{Nd}}$ on 2 Ma.

But since 4 Ma we start the glacial-interglacial alternance, which in Indian Ocean is translated by the complex system of monsoon with the annual alternance circulation. This event can explained the rapid perturbation since 2 Ma for the Three ODP Sites. The modification during glacial episode has been also discussed. In total, the regime change. We will discuss this question in another paper.

To conclude, the establishment of the MIOJet with the reorganization of the oceanic circulation after 13 Ma is synchronous with the global cooling identify by Zachos *et al.*, [19] in the seawater $\epsilon^{18}\text{O}$ compilation curve. The vanishing of the PIC at 13 Ma probably corresponds to an intensification of the ACC, which led to a more isolated Antarctica. This event has contributed to the global cooling. An analogous phenomenon, here the disappearing of the MIOJet, can probably explained the aridification of the East Africa at 3 Ma which was related to the closure of the Indonesian gateway by Molnar and Cane (2001).

References

- 1 J. Pierce, J. Weissel and et al., Proc. ODP, Init. Repts., 1989.
- 2 J.M. Mc Arthur, R.J. Howarth and T.R. Bailey, Strontium isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best Fit to the Marine Sr-Isotope Curve for 0-509 Ma and Accompanying Look-up for Deriving Numerical Age, *The Journal of Geology* 109, 155-170, 2001.
- 3 R.K. O'Nions, M. Frank, F. von Blanckenburg and H.-F. Ling, Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans, *Earth and Planetary Science Letters* 155(1-2), 15-28, 1998.
- 4 M. Frank, N. Whiteley, T. van de Flierdt, B.C. Reynolds and K. O'Nions, Nd and Pb isotope evolution of deep water masses in the eastern Indian Ocean during the past 33 Myr, *Chemical Geology Special Issue in Honour of R.K. O'Nions* 226(3-4), 264-279, 2006.
- 5 C. France-Lanord, L. Derry and A. Michard, Evolution of the Himalaya since Miocene time: isotopic and sedimentological evidence from the Bengal Fan, *Geological Society Special Publication* 74, 603-621, 1993.
- 6 D.J. Whiftord, W.M. White and W.M. Jezek, Neodymium isotopic composition of Quaternary island arc lavas from Indonesia, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 989-995, 1981.
- 7 A.L.a.R.A.F. Gordon, Pathways of water between the Pacific and Indian oceans in the Indonesian seas, *Nature* 379 (6561), 146-149, 1996.
- 8 M. Fieux, C. Andrieu, P. Delecluse, A.G. Ilahude, A. Kartavtseff, F. Mantsi, R. Molcard and J.C. Swallow, Measurements within the Pacific-Indian oceans throughflow region, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 41(7), 1091-1130, 1994.
- 9 R.M. Carter, McCave, I.N., and Carter, L., Leg 181 synthesis: fronts, flows, drifts, volcanoes, and the evolution of the southwestern gateway to the Pacific Ocean, eastern New Zealand, 2004.
- 10 C. Jeandel, D. Thouvenot and M. Fieux, Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(15), 2597-2607, 1998.
- 11 F.M. van de Flierdt, T. Halliday, A. N., Hein, J. R., Hattendorf, B., Günther, D., Kubik, P. W., Deep and bottom water export from the Southern Ocean to the Pacific over the past 38 million years, *paleoceanography* 19, Pa 1020, 2004.
- 12 M.J. van Bergen, P.Z. Vroon and J.A. Hoogewerff, Geochemical and tectonic relationships in the east Indonesian arc-continent collision region: Implications for the subduction of the Australian passive margin, *Tectonophysics* 223(1-2), 97-116, 1993.
- 13 R. Hall, Cenozoic geological and plate tectonic evolution of SE Asia and the SW Pacific: computer-based reconstructions, model and animations, *Journal of Asian Earth Sciences* 20, 353-431, 2002.
- 14 J. Achache, V. Courtillot and J. Besse, Paleomagnetic constraints on the late Cretaceous and Cenozoic tectonics of southeastern Asia, *Earth and Planetary Science Letters* 63(1), 123-136, 1983.
- 15 S. Nishimura and S. Suparka, Tectonic approach to the Neogene evolution of Pacific-Indian Ocean seaways, *Tectonophysics* 281(1-2), 1-16, 1997.
- 16 K. Linthout, H. Helmers and J. Sopaheluwakan, Late Miocene obduction and microplate migration around the southern Banda Sea and the closure of the Indonesian Seaway, *Tectonophysics* 281(1-2), 17-30, 1997.

- 17 P. Molnar and M.A. Cane, Closing the Indonesian seaway as a precursor to east African aridification around 3-4 million years ago, *Nature* 411, 157-162, 2001.
- 18 M.A. Elburg, J.D. Foden, M.J. van Bergen and I. Zulkarnain, Australia and Indonesia in collision: geochemical sources of magmatism, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140(1-3), 25-47, 2005.
- 19 J. Zachos, M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas and K. Billups, Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65Ma to Present, *Science* 292(5517), 686-693, 2001.
- 20 K.W. Burton and D. Vance, Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay Bengal recorded by planktonic foraminifera, *Earth Planetary Science Letters* 176, 425-441, 2000.
- 21 F.M. van de Flierdt, T. , Halliday, A. N., Hein, J. R., Hattendorf, B., Günther, D., Kubik, P. W., Deep and bottom water export from the Southern Ocean to the Pacific over the past 38 million years, *paleoceanography* 19, Pa 1020, 2004.
- 22 T. Van de Flierdt, M. Frank, D.-C. Lee, A.N. Halliday, B.C. Reynolds and J.R. Hein, New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(19), 3827-3843, 2004.
- 23 J.P. Cogné, PaleoMac: a Macintosh™ application for treating paleomagnetic data and making plate reconstructions, *Geochem. Geophys. Geosyst.*(4(1), 1007), doi: 10.1029/2001GC000227, 2003.
- 24 L.W. Kroenke, W.H. Berger and T.R. Janecek, *Proc. ODP, Init. Repts.*, 130:, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1991.
- 25 J. Backman, R.A. Duncan and et al, *Proc. ODP, Init. Repts.*, 115:, College Station TX (Ocean Drilling Program), 1988.

Methods §

The chemical method we developed consists in several successive steps: 1) 300 to 400mg of pulverized sediment sample is treated with 1N acetic acid in excess. After total dissolution of the carbonate fraction, and with it most of Mn oxides surrounding the microfossils, the supernatant is collected. This fraction carries the fossil seawater signal. 2) The residue is

rinsed 3 times with HBr to remove all Mn oxides. 3) Then the sample is treated with a mixture of HNO₃, HF. Collected liquid fractions were spiked with ¹⁵⁰Nd tracer.

The Rare Earth Elements (REE) are separated as a group on a transuranic specific resin (Eichrom®Tru-spec) using a HNO₃ 2N solution. Then, the residue is dissolved in 0,225M HCl for subsequent column chemical separation on a REE specific resin (Eichrom® Ln-Spec). Total procedural blanks are below 12pg of Nd.

Isotopic ratios were measured on a MC-ICP-MS Finnigan-Neptune at IPGP. Nd isotopic ratios were corrected for instrumental fractionation according to an exponential law relative to 146Nd/144Nd= 0.7219. Our accuracy is estimated to 0.15 ‰.

This technique was validated by comparison of the ‰_{Nd} values obtained with this method with those obtained by Burton and Vance [20] on cleaned foraminifera on the same samples and also leaching of some samples with the Bayon et al.'s method using Hydroxylamine Hydrochloride. These data are presented elsewhere. The similarity of the records of the two sites located at a distance larger than 3000km is also an excellent evidence of the fact that the our method extract the Nd isotopic composition of seawater.

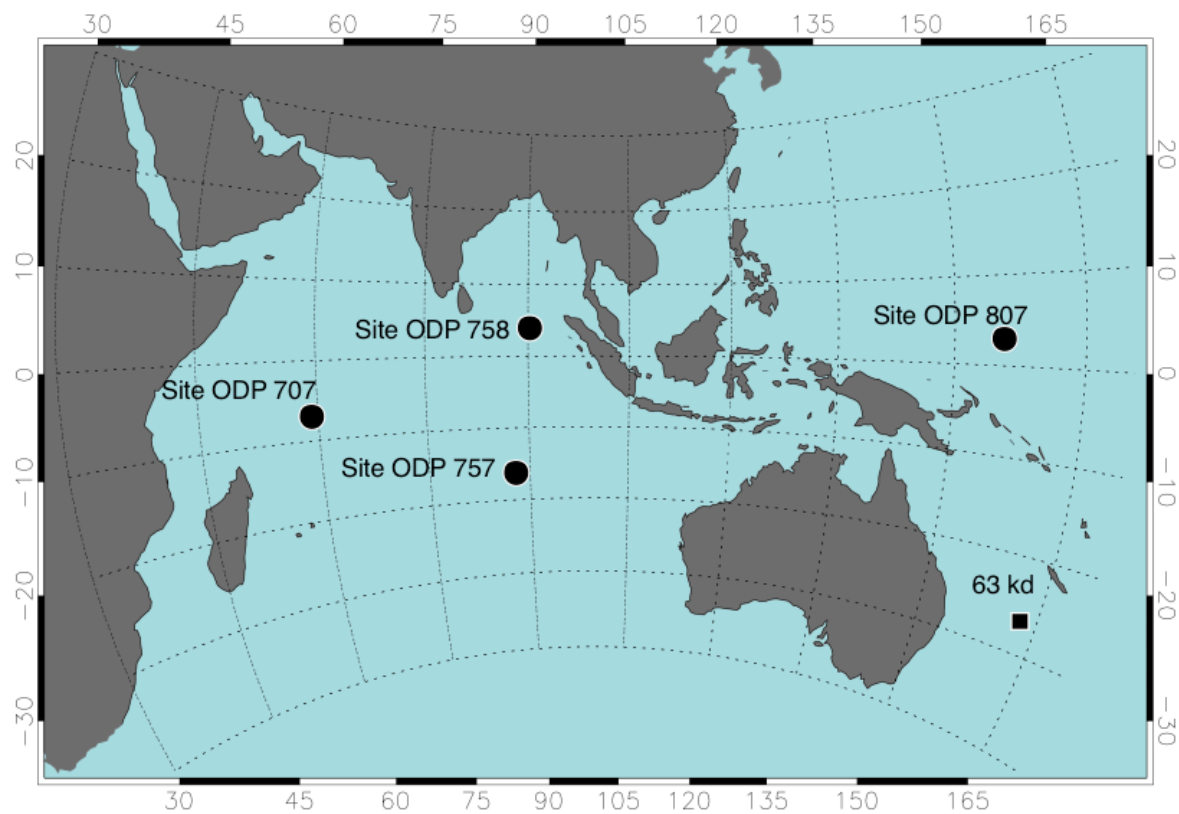


Fig. 1. Present position of the four ODP Sites studied. Sites 707, 757, 758, 807 were retrieved respectively at 1552 m, 1661 m, 2934 m and 2815 m water depth. Location of 63 kd Mn crust) studied by Van De Flierdt *et al.*, [21] is also shown on the map.

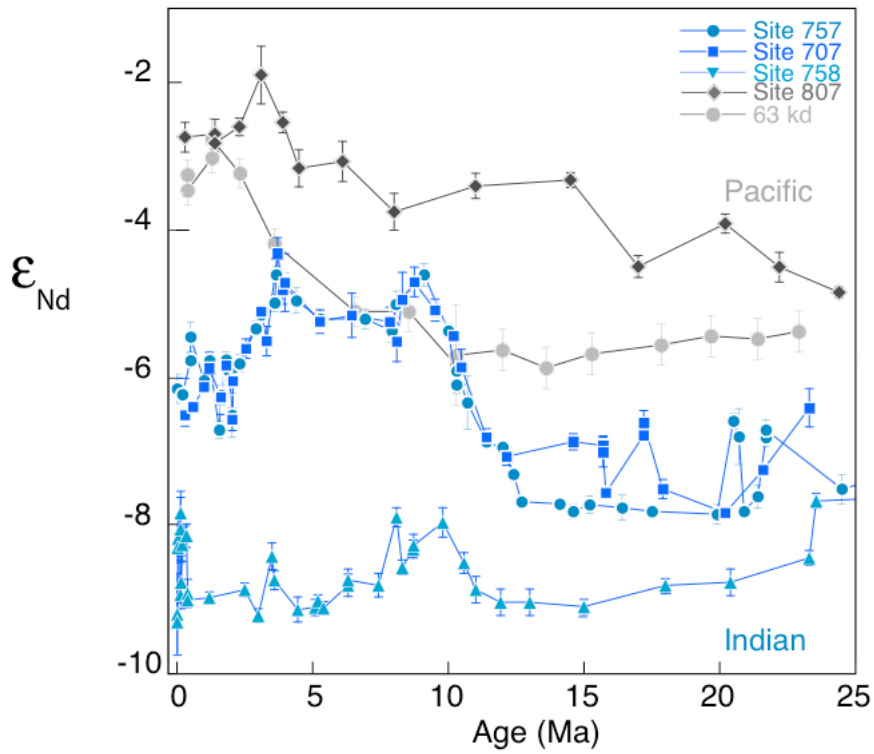


Fig 2 ϵ_{Nd} seawater records at Sites ODP 758, 757, 707 in the North Indian Ocean and 807 in the North Western Pacific Ocean during the last 25 Ma. Is also plotted the ϵ_{Nd} seawater record from Mn crust 63kd [22]. Difference between Nd in seawater at Site 758 and Site 807 was about 2.2 ϵ_{Nd} -unit 25 Ma ago and increased up to 6.5 ϵ_{Nd} unit today. The seawater ϵ_{Nd} values of both Sites 757 and 707 display an identical Nd signal for the last 13 Ma. This favored the hypothesis of a large current, flowing from East to West, starting at 13 Ma. (The MIOJet)

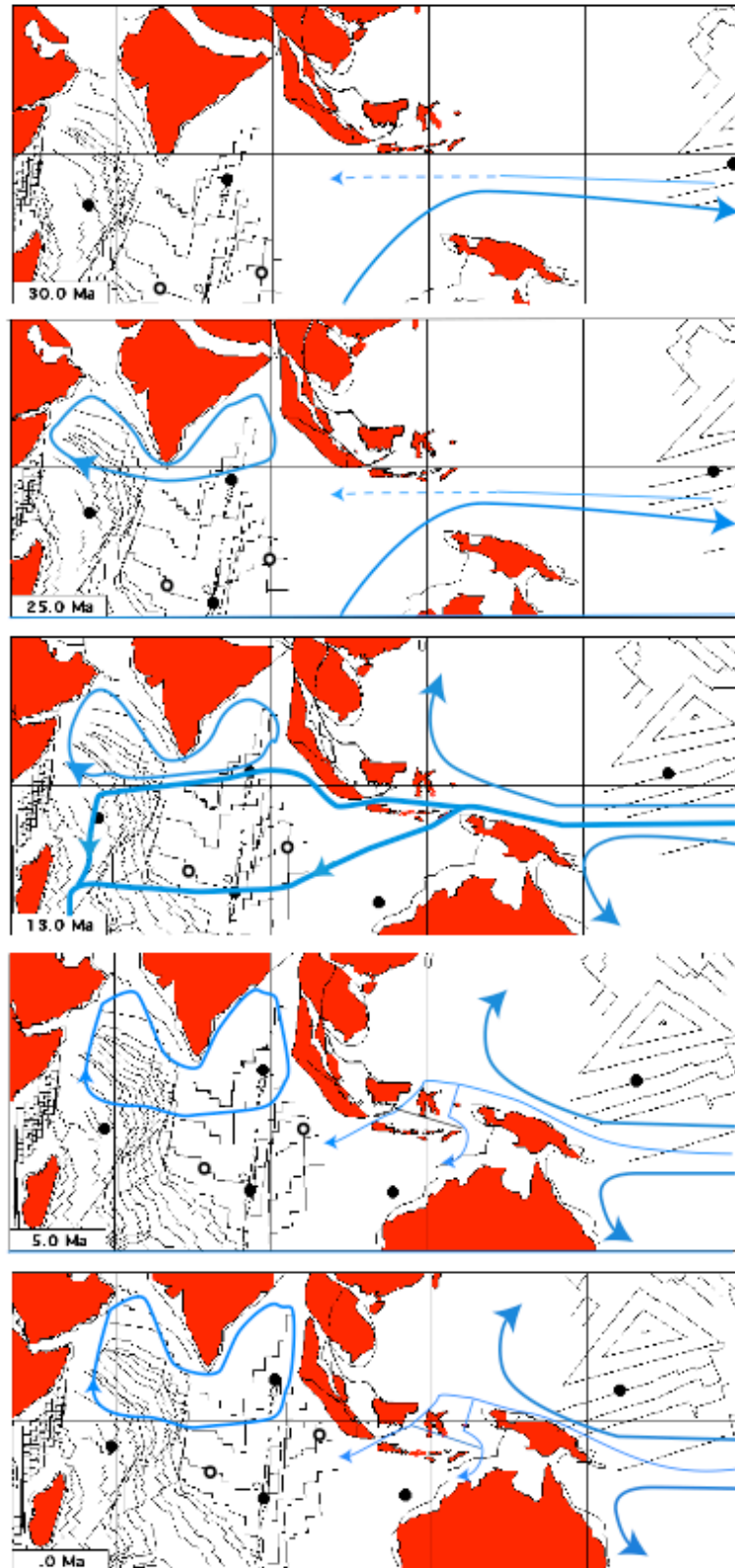


Fig. 3. Tectonic reconstitution of the Indian-Pacific Oceans connection at 30, 25, 13, 5 Ma and at present-day deduced from marine magnetic anomalies and paleomagnetic poles. This map were obtained by using the PALEOMac software [23]
The extension of the MIOJet and other paleocurrents are sketched.

Table 1: data for all ODP samples

Site	hole	cor	typ	sec	interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (Ma)	$\delta^{18}O \pm 2\sigma$ seawater
758	A	1	H	1	7-9	z210	0,08	0,004	-9,89 \pm 0,18
758	A	1	H	1	7-9	z210d	0,08	0,004	-10,30 \pm 0,16
758	A	1	H	1	16-18	z218	0,17	0,008	-9,19 \pm 0,55
758	A	1	H	1	18-20	z219	0,19	0,009	-9,30 \pm 0,41
758	A	1	H	1	72-73	z211	0,73	0,035	-8,17 \pm 0,29
758	A	1	H	1	72-73	z211	0,73	0,035	-8,29 \pm 0,12
758	A	1	H	2	62-64	z212	2,13	0,077	-9,50 \pm 0,11
758	A	1	H	2	122-124	z213	2,73	0,128	-8,93 \pm 0,11
758	A	1	H	2	122-124	z213d	2,73	0,128	-8,70 \pm 0,39
758	A	1	H	3	132-134	z214	2,83	0,134	-7,82 \pm 0,29
758	A	1	H	3	135-137	z215	2,86	0,135	-8,04 \pm 0,43
758	A	1	H	3	0-1	z6	3,00	0,138	-8,25 \pm 0,23
758	A	1	H	3	22-24	z217	3,21	0,147	-8,76 \pm 0,36
758	A	1	H	4	45-47	z8	4,95	0,254	-8,91 \pm 0,19
758	A	1	H	4	45-47	z8d	4,95	0,254	-9,00 \pm 0,04
758	A	1	H	3	7-9	z6	3,08	0,200	-8,25 \pm 0,23
758	A	2	H	5	95-97	z13	12,95	1,194	-8,97 \pm 0,08
758	A	5	H	3	104-106	z202	38,84	3,000	-9,21 \pm 0,09
758	A	6	H	4	106-108	z40	49,96	3,500	-8,41 \pm 0,18
758	A	7	H	2	16-18	z323	55,63	3,590	-8,73 \pm 0,13
758	A	7	H	6	24-26	z324	61,71	4,450	-9,13 \pm 0,17
758	A	8	H	5	28-30	z307	69,98	5,090	-9,10 \pm 0,11
758	A	8	H	3	17-19	z53	66,88	5,200	-9,01 \pm 0,08
758	A	8	H	6	98-100	z56	71,38	5,400	-9,11 \pm 0,09
758	A	9	H	6	110-112	z309	82,00	6,500	-8,80 \pm 0,15
758	A	9	H	5	91-93	z204	80,31	6,305	-8,73 \pm 0,15
758	A	9	H	5	91-93	z204	80,31	6,300	-8,60 \pm 0,12
758	A	10	H	6	143-145	z311	92,30	7,430	-8,80 \pm 0,16
758	A	11	H	4	63-65	z312	97,93	8,090	-7,88 \pm 0,13
758	A	11	H	6	50-52	z77	100,80	8,300	-8,56 \pm 0,10
758	A	12	X	4	60-62	z313	107,50	8,700	-8,31 \pm 0,12
758	A	12	X	4	109-111	z314	107,99	8,720	-8,26 \pm 0,15
758	A	13	X	4	64-66	z89	116,82	9,800	-7,95 \pm 0,20
758	A	13	X	4	64-66	z89d	116,82	9,800	-7,08 \pm 0,11
758	A	13	X	1	91-93	z315	113,01	9,000	-8,13 \pm 0,16
758	A	14	X	1	24-26	z318	121,94	10,570	-8,50 \pm 0,14
758	A	14	X	1	124-126	z319	122,94	11,010	-8,86 \pm 0,18
758	A	14	X	3	30-32	z321	125,00	11,930	-9,03 \pm 0,18
758	A	14	X	4	105-107	z96	127,26	13,000	-9,03 \pm 0,18

Site	hole	cor	typ	sec	interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (Ma)	<input type="checkbox"/> Nd ± 2σ <input type="checkbox"/> seawater
758	A	15 X	3		111-113	z207	135,51	15,000	-9,09 ± 0,10
758	A	16 X	2		140-142	z102	143,90	18,000	-8,80 ± 0,09
758	A	17 X	3		30-32	z107	154,00	19,900	-7,92 ± 0,08
758	A	18 X	2		30-32	z110	162,21	20,400	-8,76 ± 0,18
758	A	21 X	1		50-52	z120	189,80	23,300	-8,43 ± 0,15
758	A	21 X	2		50-52	z121	191,30	23,559	-7,66 ± 0,10
757	B	1 H	1		70-72	y1	0,01	0,000	-6,14 ± 0,20
757	B	1 H	1		4-7	y201	0,04	0,021	-6,22 ± 0,08
757	B	1 H	1		99-101	y202	0,99	0,526	-5,76 ± 0,07
757	B	1 H	2		49-51	y203	1,82	0,967	-6,03 ± 0,08
757	B	1 H	2		49-51	y204	2,34	1,243	-5,76 ± 0,10
757	B	1 H	1		10-12	y2	2,93	1,557	-6,70 ± 0,12
757	B	1 H	3		23-25	y205	3,06	1,626	-6,23 ± 0,14
757	B	2 H	1		107-109	y3	5,57	1,820	-5,75 ± 0,11
757	B	2 H	3		16-18	y4	7,66	1,910	-5,90 ± 0,13
757	B	2 H	5		15-17	y5	10,65	2,040	-6,50 ± 0,30
757	B	2 H	6		51-53	y206	12,51	2,090	-5,85 ± 0,08
757	B	3 H	1		50-52	y7	14,50	2,300	-5,80 ± 0,12
757	B	3 H	5		53-55	y9	20,53	2,900	-5,33 ± 0,10
757	B	3 H	6		96-98	y207	22,46	3,100	-5,14 ± 0,10
757	B	4 H	3		24-26	y12	26,86	3,600	-4,98 ± 0,12
757	B	4 H	3		86-88	y208	27,46	3,650	-4,60 ± 0,12
757	B	4 H	5		108-110	y13	30,66	4,000	-4,73 ± 0,15
757	B	5 H	1		135-137	y14	34,59	4,400	-4,95 ± 0,17
757	B	6 H	1		16-18	y17	42,98	5,300	-5,20 ± 0,11
757	B	7 H	3		94-96	y22	56,44	6,930	-5,20 ± 0,16
757	B	8 H	1		51-53	y24	62,71	7,910	-5,36 ± 0,16
757	B	8 H	5		19-21	y26	68,93	8,060	-5,00 ± 0,18
757	B	8 H	7		4-6	y27	71,27	9,100	-4,60 ± 0,15
757	B	9 H	3		100-102	y29 d	75,80	10,300	-6,09 ± 0,12
757	B	9 H	3		100-102	y29	75,80	10,300	-5,90 ± 0,07
757	B	9 H	7		5-7	y31	80,85	10,700	-6,33 ± 0,36
757	B	10 H	1		16-18	y32	81,66	11,400	-6,86 ± 0,08
757	B	10 H	1		92-94	y33	82,42	12,000	-6,93 ± 0,08
757	B	10 H	1		138-140	y34	82,88	12,400	-7,30 ± 0,08
757	B	10 H	2		19-21	y35	83,19	12,700	-7,67 ± 0,15
757	B	10 H	3		101-103	y38	85,51	14,100	-7,70 ± 0,05
757	B	10 H	4		103-105	y40	87,03	14,600	-7,80 ± 0,10
757	B	10 H	6		18-20	y43	89,18	15,200	-7,71 ± 0,12
757	B	11 H	2		13-15	y46	92,83	16,400	-7,75 ± 0,17

Site	hole	cor	typ	sec	interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (Ma)	<input type="checkbox"/> Nd ± 2σ seawater
757	B	11	H	2	84-86	y47	93,50	17,500	-7,80 ± 0,06
757	B	11	H	3	92-94	y49	95,12	20,500	-6,58 ± 0,10
757	B	11	H	4	107-109	y51	96,77	20,900	-7,80 ± 0,07
757	B	11	H	6	13-15	y54	98,83	21,400	-7,60 ± 0,15
757	B	11	H	7	8-10	y56	100,31	21,700	-6,80 ± 0,12
757	B	11	H	7	8-10	y56d	100,31	21,700	-6,70 ± 0,13
757	B	12	H	2	9-11	y59	102,39	24,500	-7,50 ± 0,20
807	A	1	H	5	70-72	v1	6,70	0,300	-2,74 ± 0,20
807	A	4	H	1	90-92	v5	27,30	1,400	-2,70 ± 0,20
807	A	9	H	2	126-128	v11	76,66	3,100	-1,90 ± 0,39
807	A	14	H	3	38-40	v16	124,78	4,500	-3,16 ± 0,25
807	A	20	H	2	85-87	v22	180,75	6,100	-3,07 ± 0,27
807	A	27	X	2	75-77	v29	247,15	8,000	-3,75 ± 0,25
807	A	34	X	2	108-110	v36	314,58	11,000	-3,40 ± 0,17
807	A	45	X	3	46-48	v47	421,76	17,000	-4,49 ± 0,15
807	A	58	X	2	29-31	v60	545,19	22,200	-4,50 ± 0,20
807	A	63	X	4	56-58	v65	596,66	24,400	-4,84 ± 0,07
707	C	1	H	2	24-26	t1	1,74	0,300	-6,50 ± 0,15
707	C	1	H	3	22-24	t2	3,22	0,600	-6,39 ± 0,09
707	C	1	H	4	23-25	t3	4,73	0,900	-6,12 ± 0,10
707	C	1	H	4	23-25	t4	6,03	1,100	-5,86 ± 0,21
707	C	2	H	2	136-138	t5	9,46	1,510	-6,26 ± 0,23
707	C	2	H	3	10-12	t6	9,67	1,540	-7,78 ± 0,60
707	C	2	H	4	37-39	t7	11,39	1,800	-6,56 ± 0,15
707	C	2	H	6	119-121	t9	15,29	2,200	-6,04 ± 0,19
707	C	3	H	2	89-91	t10	18,59	2,700	-5,60 ± 0,13
707	C	3	H	4	137-139	t12	22,07	3,100	-5,10 ± 0,06
707	C	4	H	2	54-56	t13	22,09	3,700	-5,50 ± 0,20
707	C	4	H	5	23-25	t15	32,00	3,900	-4,31 ± 0,21
707	C	5	H	1	83-85	t16	36,33	4,200	-4,81 ± 0,19
707	C	5	H	5	59-61	t18	42,09	4,600	-4,71 ± 0,39
707	C	7	H	2	86-88	t21	51,08	5,600	-5,24 ± 0,16
707	C	8	H	5	85-87	t24	71,15	6,600	-5,15 ± 0,30
707	C	10	H	2	36-38	t27	85,48	7,500	-5,24 ± 0,20
707	C	11	H	1	62-64	t29	93,82	8,100	-5,51 ± 0,27
707	C	12	H	1	54-56	t30	103,36	8,900	-4,94 ± 0,37
707	C	12	H	4	88-90	t33	108,18	9,600	-4,70 ± 0,20
707	C	12	H	6	55-57	t35	110,85	10,100	-5,08 ± 0,15

Site	hole	cor	typ	sec	interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (Ma)	<input type="checkbox"/> Nd ± 2σ seawater
707	C	13	H	2	85-87	t37	114,75	11,200	-5,43 ± 0,10
707	C	13	H	4	82-84	t39	117,72	12,000	-6,80 ± 0,12
707	C	13	H	5	43-45	t40	118,83	12,300	-7,06 ± 0,12
707	C	14	H	3	52-54	t43	125,52	13,900	-7,55 ± 0,09
707	C	14	H	4	55-57	t44	127,05	14,700	-6,77 ± 0,01
707	C	14	H	4	55-57	t44d	127,05	14,700	-6,60 ± 0,16
707	C	14	H	5	29-31	t45	128,29	15,100	-7,50 ± 0,13
707	C	15	H	5	58-60	t50	138,18	17,900	-6,40 ± 0,26
707	C	16	H	4	44-46	t55	146,24	20,200	-6,30 ± 0,20
707	C	16	H	5	58-60	t56	147,88	20,700	-5,30 ± 0,10
707	C	16	H	7	58-60	t58	150,88	21,500	-5,51 ± 0,10
707	C	3	R	1	4-6	t59	193,24	24,700	-6,50 ± 0,37

Table 1:

Data from ODP Site 758, 757, 707 and 807 Nd isotopic ratio of fossil seawater is presented with experimental errors. The six first columns are related to ODP sample's characterization. The chronology was obtained by using onboard paleomagnetic data [1, 24, 25] and using McArthur et al's [2] reference curve after having analyzed the Sr ratios of some samples in order to improve the chronology at Sites 757 and 707.

Chapitre 4

Les 4 derniers Millions d'années

4.1 Introduction-résumé

La cause des fluctuations de la composition isotopique du Nd de l'eau de mer durant les périodes glaciaires-interglaciaires du Pléistocène est encore loin d'être résolu. Des études récentes en Atlantique Sud ont corrélé les variations en Nd de l'eau de mer avec une variation de l'intensité de la circulation profonde de l'océan (Piotrowski *et al.*, 2004 ; Rutberg *et al.*, 2000). Le but de ce travail a été d'analyser un problème similaire dans une zone géographique différente qui est le Nord-Est de l'Océan Indien afin d'étudier l'érosion continentale de l'Himalaya durant ces périodes et d'établir un lien avec le climat.

Nous avons effectué une analyse en Nd à haute résolution sur la partie soluble et détritique de sédiments marins provenant du Site ODP 758 situé à 2925 m de profondeur au Sud de la Baie du Bengale proche de l'influence himalayenne sur les 4 derniers Millions d'années.

Les résultats obtenus montrent 1) des variations des valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer entre les périodes glaciaires et interglaciaires avec des valeurs autour de $\epsilon_{Nd} = -7.5$ durant les glaciaires et autour de -10 durant les périodes interglaciaires (figures 1 et 2 de l'article 1)¹, 2) que les valeurs en $\epsilon^{18}O$ et ϵ_{Nd} varient conjointement les variations en ϵ_{Nd} reproduisent au premier ordre celles du $\epsilon^{18}O$. (fig 1,2). Lorsque l'on

¹ On notera sur la figure 1 que les données sont incomplètes entre 300 et 400 ka. Cette période n'est pas présente dans la carotte A étudiée. Nous avons prévu d'échantillonner cette partie manquante sur la deuxième carotte (puits B). Le délai pour obtenir les échantillons demandés en juin à la bibliothèque de Collège Station ne nous a pas permis de compléter la courbe.

effectue un graphique du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du δ_{Nd} en prenant les maxima des Glaciaires-Interglaciaires on obtient une parfaite corrélation linéaire dont le coefficient de corrélation est de 0.92. La fréquence et l'amplitude des oscillations de δ_{Nd} de l'eau de mer ont de même montré une augmentation de 4 Ma à l'actuel (figure 2a,b). Contrairement au signal de l'eau de mer, l'analyse de la partie détritique ne montre pas de relation claire lors de ces alternances de climat.

Pour expliquer ces variations, deux hypothèses peuvent être proposées. La première est l'intensification du courant profond provenant de l'Atlantique allant (via l'ACC) jusqu'au nord de l'Océan Indien. Cette hypothèse a été rejetée par l'étude du site 757, au sud du Site 758, qui montre de très faibles variations en Nd durant ces cycles. La deuxième hypothèse a été de considérer que des glaciers permanents avaient couvert la zone Himalaya-Tibet durant les périodes glaciaires provoquant par l'érosion physique des roches himalayennes une intensification de l'érosion chimique au cours du temps.

Afin d'évaluer cette hypothèse nous avons utilisé une équation de bilan de masse en considérant l'apport de deux pôles : un apport continental provenant de l'Himalaya et un apport provenant des zones volcaniques indonésiennes.

$$\delta_{\text{Nd}}^{\text{Seawater}}(t) = \delta_{\text{Nd}}^{\text{Volc}} (1-X(t)) + \delta_{\text{Nd}}^{\text{Cont}} X(t) \quad (1)$$

où $X(t)$ est la fraction massique en Nd

L'apport du Nd himalayen se fait par le Ganges et le Brahmapoutre tandis que celui des arcs indonésiens par le courant Est équatorial allant de l'Océan Pacifique à l'Océan Indien en passant au travers des arcs Indonésiens (voir article 2). Dans cette équation, on considère que l'érosion des volcans Indonésiens, localisés dans la zone intertropicale, reste plus ou moins constante car les variations de la température sont faibles. Nous avons pris une valeur moyenne en δ_{Nd} pour chacun des pôles avec une valeur de -13 ± 1 pour la fraction provenant de l'Himalaya-Tibet et de $+2 \pm 2$ pour celle des arcs (les valeurs prises sont discutées plus loin). Les résultats obtenus sont probants et montrent que depuis au moins 2,5 Ma, la contribution du Nd continental diminue durant les périodes glaciaires et reste constante durant les interglaciaires.

En outre, ce modèle a permis par un rapide calcul, tenant compte de la contribution en Nd continentale obtenue dans le bilan isotopique en périodes glaciaires et interglaciaires, d'estimer de manière quantitative l'érosion chimique au cours du temps.

$$\frac{X_G^{143}}{X_I^{143}} = \frac{m_{Cont}^{Nd}}{m_{Volc}^{Nd}} \left(\frac{m_{Volc}^{Nd}}{m_{Cont}^{Nd}} \right)^{\frac{X_G^{143}}{X_I^{143}}} \left(\frac{m_{Cont}^{Nd}}{m_{Volc}^{Nd}} \right)^{3 \pm 1} \quad (2)$$

En testant différentes valeurs de pôles allant de -11 à -15 pour la fraction continentale et de +1 à +5 pour la fraction volcanique et en appliquant dans ce calcul les masses de Nd du continent obtenues, les résultats montrent une érosion chimique du système Himalaya-Tibet qui est 2 à 4 fois supérieur durant le dernier Interglaciaire et seulement de 1,5 à 2,5 fois supérieur il y a 2.5 Ma. Par conséquent, les glaciers ont empêché l'érosion chimique d'avoir lieu dans les montagnes en période froide par une réduction du liquide disponible pour l'altération tandis que durant les intervalles interglaciaires la contribution provenant de l'érosion chimique a augmenté. En effet, les temps glaciaires ont fracturé les roches et le flux d'eau en dessous des glaciers a permis de les éroder mécaniquement. Ce mécanisme d'altération est probablement la cause de l'intensification de l'érosion chimique au cours du temps.

Les variations isotopiques en Nd semblent donc étroitement liées à la présence de glace sur le Tibet-Himalayas durant les glaciaires et à la fonte de la glace et à une intensification des précipitations durant les interglaciaires. Une autre question qui reste en suspens est bien évidemment de déterminer quelle est la rapidité du régime d'érosion en fonction des fluctuations de températures.

4.2 Article 1 :Nd isotopic stratigraphy reveals bimodal glacial-interglacial Himalayan erosion regime.

Nd isotopic stratigraphy reveals bimodal glacial-interglacial Himalayan erosion regime

Alexandra T. Gourlan⁽¹⁾, Laure Meynadier⁽¹⁾ and Claude J. Allègre⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Laboratoire de Geochimie-Cosmochimie, Institut Physique du Globe de Paris,
Université Paris Diderot, 2 place Jussieu, 75005 Paris.

A high resolution, 4 Ma to present, record of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of Northern Indian Ocean seawater and associated detrital sediments was determined by using a new method of differential dissolution on marine sediments. Results at ODP Site 758 show that the ϵ_{Nd} and $\delta^{18}\text{O}$ curves fluctuate in conjunction during the glacial-interglacial periods. By contrast, the southern ODP Site 757 shows little variations in Nd isotopic ratio. We thus interpret the ϵ_{Nd} fluctuations at Site 758 to be linked to the erosion regime in the Himalayas-Tibet rather than to variations in the intensity of the deep ocean conveyor belt, which came from the South. Such variations were probably governed by the storage of more ice in the Himalaya-Tibet highlands during glacial periods and by ice melting and the enhancement of monsoon rainfall during interglacials.

Recent studies in the Atlantic Ocean have linked Nd isotopes fluctuations with variations in intensity of the deep circulation of the ocean (1-3) during quaternary glacial-interglacial alternance. The aim of this study is to analyze a completely different geographic and oceanographic situation: the North-Eastern Indian Ocean.

We have developed a technique (see note) that permits very accurate measurements of the Nd isotopic composition of paleoseawater in sedimentary cores with a fine time resolution of 2 ka. This technique of differential dissolution permits to retrieve the Nd isotopic ratio of the fossil seawater recorded into the Mn coating around microfossils as well as that of the detrital material. We studied the last 4 Ma at the ODP Site 758, which is located on the Ninetyeast ridge next to the Southern part of the Bengal fan at 2925 m water depth. The sediment mainly consists of nannofossil ooze (4) with a carbonate content varying from 45 to 74 %. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis were performed by Farell *et al* (5) on planktonic foraminifera down to 2.5 Ma (every 4-8 ka). Combined with on board magnetostratigraphy (4), these results define a precise chronology. The Nd isotopic results, expressed as usual in ϵ_{Nd} units,

are given in table 1. ϵ_{Nd} and $\delta^{18}O$ variations are compared in figures 1 and 2. In addition to our results, we have also used Burton and Vance (6) ϵ_{Nd} data from cleaned foraminifera.

During the last 800 ka (Fig 1), the ϵ_{Nd} of seawater appears to fluctuate in conjunction with glacial-interglacial alternance. During cold intervals, ϵ_{Nd} is more radiogenic (higher $^{143}Nd/^{144}Nd$), with maximum value of $\epsilon_{Nd} = -7.5$, whereas, in interglacial periods, ϵ_{Nd} varies between -9.5 and -10.3 . By contrast, the ϵ_{Nd} measured on the terrigenous fraction varies within 1 ϵ_{Nd} unit, with no clear relationship with glacial-interglacial fluctuations. These results are in keeping with those of Burton and Vance (6) during the last 150 ka.

We have extended our investigation to the past 4 Ma by selecting four high-resolution core segments (Fig 2). During this period of time, the frequency of climatic oscillations shifted from 41 ka to 100 ka and the amplitude of $\delta^{18}O$ variations increased (7-9). This is also the case for seawater ϵ_{Nd} . The data fluctuated between 9.2 and 9.1 (within analytical resolution) from 4.2 to 3.5 Ma, whereas two millions years ago, the seawater ϵ_{Nd} oscillated between -10 and -8.5 , within an amplitude of 1.5 unit. As described above, the amplitude of ϵ_{Nd} variations in seawater was significantly larger (3 ϵ_{Nd} units) during the last million years. In contrast, the detrital material shows an almost constant ϵ_{Nd} from 4 Ma to the present.

To investigate in detail the relation between Nd and O isotopic ratios in seawater for the past 2.5 Ma, we plotted the ϵ_{Nd} versus $\delta^{18}O$ values for glacial-interglacial maxima. The linear correlation is impressive (Fig 2c, Table 1). However, if we try to assess the correlation including intermediates values, the correlation coefficient drops from 0.92 to 0.72. This confirms the first impression that ϵ_{Nd} data do not entirely follow $\delta^{18}O$. This will be discussed later.

As is now well recognized, Nd in seawater is the mixture of two components: the first from continental erosion and the second from the erosion of volcanoes. The ϵ_{Nd} of continental sources varies according to the age of the crust. Most of volcanic Nd, if not all, comes from island arcs and oceanic island (10). Indeed, hydrothermal circulation at ridges crest, so important for Sr and Pb, does not play a role in the Nd oceanic budget (11, 12). This dichotomy explains the variability between and within the different oceans (10, 13, 14). Three sources of Nd are potentially present, in the Northeastern of the Indian Ocean. 1) Easterly currents coming from the Pacific Ocean and the Indonesian Island Arcs, with ϵ_{Nd} values between -2.5 to -3.5 in the Pacific waters (15), and between -4.3 to 3.3 in the Indonesian volcanic arcs (16). 2) A current coming from the North, which contains mainly Himalayan Nd brought by the Ganges, Brahmaputra and Irrawady rivers. The continental contribution

comes mostly from the Himalayas-Tibet zone. Goldstein and Jacobsen (17) have measured the ϵ_{Nd} in dissolved form in the Brahmaputra and Ganges. They have obtained -10.5 and -15.5 respectively, with an average of -13 when the relative outflows are taken into account. Measurements on the suspended load yield -14.5 and -13.5 respectively, leading to an average of -14 (unpublished results of IPGP lab). 3) A third possible source is the North-directed deep water current from the Atlantic, as shown by Bertram and Elderfield (18) and Jeandel *et al.* (15) on both sides of the Ninetyeast ridge ($\epsilon_{Nd} \approx -12$).

Since low ϵ_{Nd} values have their possible origin either from the southern deep currents or from the Himalayas, we examine two alternative models to interpret the observed ϵ_{Nd} seawater oscillations from -10 to -7 : either a modification of oceanic currents or a modulation in the erosion regime of Himalayas, both phenomena being modulated by glacial-interglacial cycles.

Let's examine first the deep oceanic current fluctuation hypothesis. During Interglacials, this deep Atlantic current flowing northwards carries the $\epsilon_{Nd} = -12$ signature (13) and mixes up with local Indian Ocean waters. As a consequence, ϵ_{Nd} values drop to $-9/-10$. As proposed by Duplessy *et al.* (19) and Broecker *et al.* (20), the deep oceanic current, initiated in the North Atlantic, vanishes during glacial periods. This process could explain the ϵ_{Nd} value of $-7/-8$ in the North Indian Ocean during Glacial. During next Interglacial, the deep-water current is switched on again, leading to an immediately decrease in ϵ_{Nd} . Qualitatively, this model is coherent with the one proposed by the Lamont's group (1-3) to explain the ϵ_{Nd} fluctuations in the Atlantic. However, it is quantitatively inadequate in the present case. The ϵ_{Nd} values observed in the interglacial record of site ODP 758 are around -10.5 to -10 . Such low values exist today only near the Asian coasts (21). The isotopic mapping of seawater ϵ_{Nd} in the Northern Indian Ocean shows a reverse gradient both at the surface and in deep waters: -11.3 in the Bengal gulf, -10.5 North of Broken ridge and -8 in the South (14, 15, 21-25). Quantitatively, this interpretation would imply that 80% of the intermediate water came from the North Atlantic Deep Water (NADW), which seems unlikely. To test further this hypothesis, we studied ODP Site 757, which is located 3000 km south of the ODP Site 758 (Fig 3). The ϵ_{Nd} is on average higher ($\epsilon_{Nd} = -6$) than at Site 758, with extremely small Glacial-Interglacial fluctuations, if any. This observation is well consistent with the continental Nd contribution coming from the North.

The second model proposes that the ϵ_{Nd} fluctuations observed result from variations in the erosion regime of the Himalayas-Tibet linked to storage and melting of ice on these highlands, respectively, during glacial and interglacial periods.

It is well known that both chemical and mechanical processes govern erosion. The annual cycles of these two processes in glacial environments have been well described in Canada and Antarctica (26-28). Chemical erosion is lower during cold glacial times because there is less available liquid water, and increases in spring when the glaciers melt. Despite the difference in timescales, we expect also to be the case in the Himalayas and Tibet.

The consequences of this hypothesis can be evaluated using a simple isotopic mass balance. We assume, as a first approximation, that the Neodymium in the North-East Indian water is a mixture of Nd transported by rivers from the Himalayas-Tibet and Nd transported by Eastern equatorial current flowing from the Indonesian Island Arcs. Accordingly, we can write the following budget equation:

$$\epsilon_{Nd}^{Seawater}(t) = \epsilon_{Nd}^{Volc} (1-X(t)) + \epsilon_{Nd}^{Cont} X(t) \quad (1)$$

$X(t)$ being the mass fraction of Nd coming from continental erosion.

The ϵ_{Nd} coming from both sources (volcanic and continent) are considered to be constant with time. This assumption is not straightforward but, as shown by France-Lanord *et al* (24), ϵ_{Nd} is far more constant than Sr isotopes in Himalayas-Tibet erosion products. For the volcanic contribution, the larger input is from Indonesian Arc (from -4.3 to +3.3 (16), where the lower radiogenic values correspond to an addition of subducted sediments in the lavas). Values of $+2 \pm 2$ seems to be more representative as an average for island arcs. We will use an average value of -13 ± 1 for the continental input from Himalayas-Tibet. Hence, the values of $X(t)$ are 79% in interglacial periods and 65% in glacial periods. With the extreme value of +1 for the Indonesian island arc ϵ_{Nd} , $X(t)$ would range between 79% during Interglacials and 66% during glacial maxima. For Site 757, by contrast, where $\epsilon_{Nd} = -6$ on average, the contribution of continental Nd would be $X(t) = 47\%$ for an $\epsilon_{Nd}^{Volc} = -3$, and $X(t) = 50\%$ for $\epsilon_{Nd}^{Volc} = +1$. In either case, the choice of the two endmembers mean values does not change the $X(t)$ pattern. In contrast, the detrital material has an average continental contribution of 93% and 98% for glacial and interglacial periods, respectively.

Let us examine the problem further, by calculating the continental mass fraction as a function of time (Fig 4). On this diagram, the continental Nd contribution during the glacial periods decreases steadily from 4 Ma to present. Conversely, during Interglacials, $X(t)$ remained almost constant for the past 2.5 Ma, but to a value significantly higher than before the appearance of ice sheets in the Northern Hemisphere.

This last observation is remarkable because the evolution of temperature follows a decreasing trend, which in principle should lower the chemical rate of erosion according to the Arrhenius equation (29). Two possible interpretations can be proposed: the first is an increase of the runoff average during Interglacial periods, linked both to increase rainfall due to monsoon intensification and increase ice-melt waters. The enhanced of monsoon, linked with glacial-interglacial fluctuations, has been discussed (30). A second interpretation could be linked to the physical conditions to which rocks are submitted during glacial times, which ought to favor the formation of cracks and fractures, thus enhance chemical erosion during Interglacials (31). A combination of the two phenomena is also evidently possible.

With this bimodal glacial-interglacial erosion regime in mind, we can carefully compare the ϵ_{Nd} and the $\epsilon^{18}O$ records. This comparison shows that both responded simultaneously as temperature increases during deglaciation. Such synchronous responses confirm the fact that the residence time of Nd is short compared to the 100 ka glacial-interglacial periods (32). In contrast, ϵ_{Nd} and $\epsilon^{18}O$ behave differently, during glacial buildup. As the temperature drops, ϵ_{Nd} does not vary much initially but rises quickly only after a certain delay. This behavior suggests either that a threshold level in the amount of ice stored by Himalayas glaciers is required in order to change the continental erosion regime or that important glaciers in the Himalayas do not develop immediately after the entrance in glacial periods.

Quantitative consequences of this model on glacial/interglacial runoff variations can be derived. If, X_I and X_G being the Nd mass fraction coming from the continent for the interglacial and glacial periods respectively, we can write:

$$\frac{X_G^{Nd} - 1}{X_I^{Nd} - 1} = \frac{m_{Cont}^{Nd}}{m_{Volc}^{Nd}} \left(\frac{m_{Volc}^{Nd}}{m_{Cont}^{Nd}} \right)_G \left(\frac{m_{Cont I}^{Nd}}{m_{Cont G}^{Nd}} \right) \approx 3 \pm 1 \quad (2)$$

This simple two components model predicts that the Nd resulting from the chemical erosion of the Himalayas and Tibet should be from 2 to 4 times larger during interglacial than glacial

periods. This result is consistent with those of a growing number of studies that indicate that the water discharge and transport power of Asian Mountain Rivers increases strongly during Interglacials. For instance, authors dating river terraces in fluvial catchments in various parts of Tibet find that most are emplaced during the LGM post-glacial warming (12-16 ka), the Early Holocene climatic optimum (EHCO, a warm fluvial between 9 and 6 ka) and previous interstadials (i.e. ≈ 35 ka) (33, 34).

Regarding the detrital material (Fig 2a), there is little evidence of ϵ_{Nd} fluctuations between glacial and interglacial periods. A first reason could be a simple arithmetic effect. The mechanical erosion of the Himalaya-Tibet highlands contributes 95-98% of the Nd in the detrital sediment. Therefore, glacial-interglacial fluctuations ought to be much more difficult to detect. A second reason could be that the mechanical erosion under glaciers can be quite strong during glacial periods, so that, the resulting difference in ϵ_{Nd} might not be very large.

In conclusion, ODP Site 758 offers the opportunity to study in quite fine detail the erosion regime during glacial-interglacial alternance and its influence on fluctuations observed in the ϵ_{Nd} in the Ocean. Even though we document this phenomenon only in the Northeastern Indian Ocean, it may also be important in other areas.

References

1. R. L. Rutberg, S. R. Hemming, S. L. Goldstein, *Nature* 405, 935-938 (2000).
2. A. M. Piotrowski, S. L. Goldstein, S. R. Hemming, R. G. Fairbanks, *Earth and Planetary Science Letters* 225, 205-220 (2004).
3. A. M. Piotrowski et al., *Earth and Planetary Science Letters* 181, 315-325 (2000).
4. J. Pierce, J. Weissel, et al., *Proc. ODP, Init. Repts.*, vol. 121 : College Station, TX (Ocean Drilling Program) (1989).
5. J. W. Farell, T. R. Janecek, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 121, 297-355 (1991).
6. K. W. Burton, D. Vance, *Earth Planetary Science Letters* 176, 425-441 (2000).
7. J. Imbrie et al., *Palaeogeography* 7, 701-738 (1992).
8. L. E. Lisiecki, M. E. Raymo, *Paleoceanography* 20 (2005).
9. D. Paillard, *Reviews of geophysics* 39, 325-346 (2001).
10. S. L. Goldstein, S. R. Hemming, *Treatise on Geochemistry* Elsevier 6, Oxford, 453-489 (2003).
11. H. Elderfield, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 325, 105-126 (1988).
12. D. J. Piepgras, G. J. Wasserburg, E. J. Dasch, *Earth and Planetary Science Letters* 45, 223-236 (1979).
13. R. K. O'Nions, M. Frank, F. von Blanckenburg, H.-F. Ling, *Earth and Planetary Science Letters* 155, 15-28 (1998).
14. M. Frank, *Reviews of geophysics* 40, 1 à 40 (2002).
15. C. Jeandel, D. Thouron, M. Fieux, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2597-2607 (1998).
16. D. J. Whifford, W. M. White, W. M. Jezek, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 989-995 (1981).
17. S. J. Goldstein, S. B. Jacobsen, *Chemical Geology* 66, 245-272 (1987).
18. C. J. Bertram, H. Elderfield, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1957-1986 (1993).
19. J.-C. Duplessy et al., *Quaternary Research* 21, 225-243 (1984).
20. W. S. Broecker, *Quaternary Science Reviews* 17, 689-694 (1998).
21. H. Amakawa, D. S. Alibo, Y. Nozaki, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1715-1727 (2000).
22. M. Frank, N. Whiteley, T. van de Flierdt, B. C. Reynolds, K. O'Nions, *Chemical Geology* 226, 264-279 (2006).
23. C. Jeandel, *Earth and Planetary Science Letters* 117, 581-591 (1993).
24. C. France-Lanord, L. Derry, A. Michard, *Geological Society Special Publication* 74, 603-621 (1993).
25. F. Albarede, S. L. Goldstein, D. Dautel, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1277-1291 (1997).
26. G. K. C. Clarke, *Annual Reviews Earth Planetary Sciences* 33, 247-276 (2005).
27. M. N. Gooseff, D. M. McKnight, *Water Resources Research* 38, 1279-1290 (2002).
28. P. Marsh, J. W. Pomeroy, *Water Resources Research* 35, 1559-1567 (1999).
29. A. C. Lasaga, J. M. Soler, J. Ganor, T. E. Burch, K. L. Nagy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2361-2386 (1994).
30. G. Ramestein, F. Fluteau, J. Besse, S. Joussaume, *Nature* 386, 788-795 (1997).
31. Y. Huh, J. M. Edmond, *Proc. Indian Acad. Sci., A Earth Planet. Sci* 107, 293-305 (1998).
32. K. Richter, K. K. Turekian, *Earth and Planetary Science Letters* 119, 121-131 (1993).
33. J. Van Der Woerd et al., *Geophys. J. Int.* 148, 356-388 (2002).
34. A.-S. Meriaux et al., *Journal of Geophysical Research* 110 (2005).
35. G. Bayon et al., *Chemical Geology* 187, 179-199 (2002).

Note: The chemical method we developed consists in several successive steps: 1) 300 to 400 μ g of pulverized sediment sample is treated with 1N acetic acid in excess. After total dissolution of the carbonate fraction, and with it most of Mn oxides surrounding the microfossils, the supernatant is collected. This fraction carries the fossil seawater signal. 2) The residue is rinsed 3 times with HBr to remove all Mn oxides. 3) Then the sample is treated with a mixture of HNO₃, HF. Collected liquid fractions were spiked with ¹⁵⁰Nd tracer.

The Rare Earth Elements (REE) were separated as a group on a transuranic specific resin (Eichrom®Tru-spec) using a HNO₃ 2N solution. Then, the residue was dissolved in 0,225N HCl for subsequent column chemical separation on a REE specific resin (Eichrom® Ln-Spec). Total procedural blanks were below 12 μ g of Nd both for seawater and detrital signals.

Isotopic ratios were measured on a MC-ICP-MS Finnigan-Neptune at IPGP. Nd isotopic ratios were corrected for instrumental fractionation according to an exponential law relative to ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219.

To validate this technique and assess no contamination by the detrital fraction, we compare the ϵ_{Nd} values obtained with this method with those obtained by Burton and Vance (6) on cleaned foraminifera on the same samples (5 samples, from 0 to 20 kyr). We also analyzed 6 samples of different CaCO₃ content (60 to 95%) and different ages (quaternary to 72 Ma) with Bayon et al.'s method (35) using Hydroxylamine Hydrochloride. As shown in figure 5, results obtained by all methods are statistically indistinguishable.

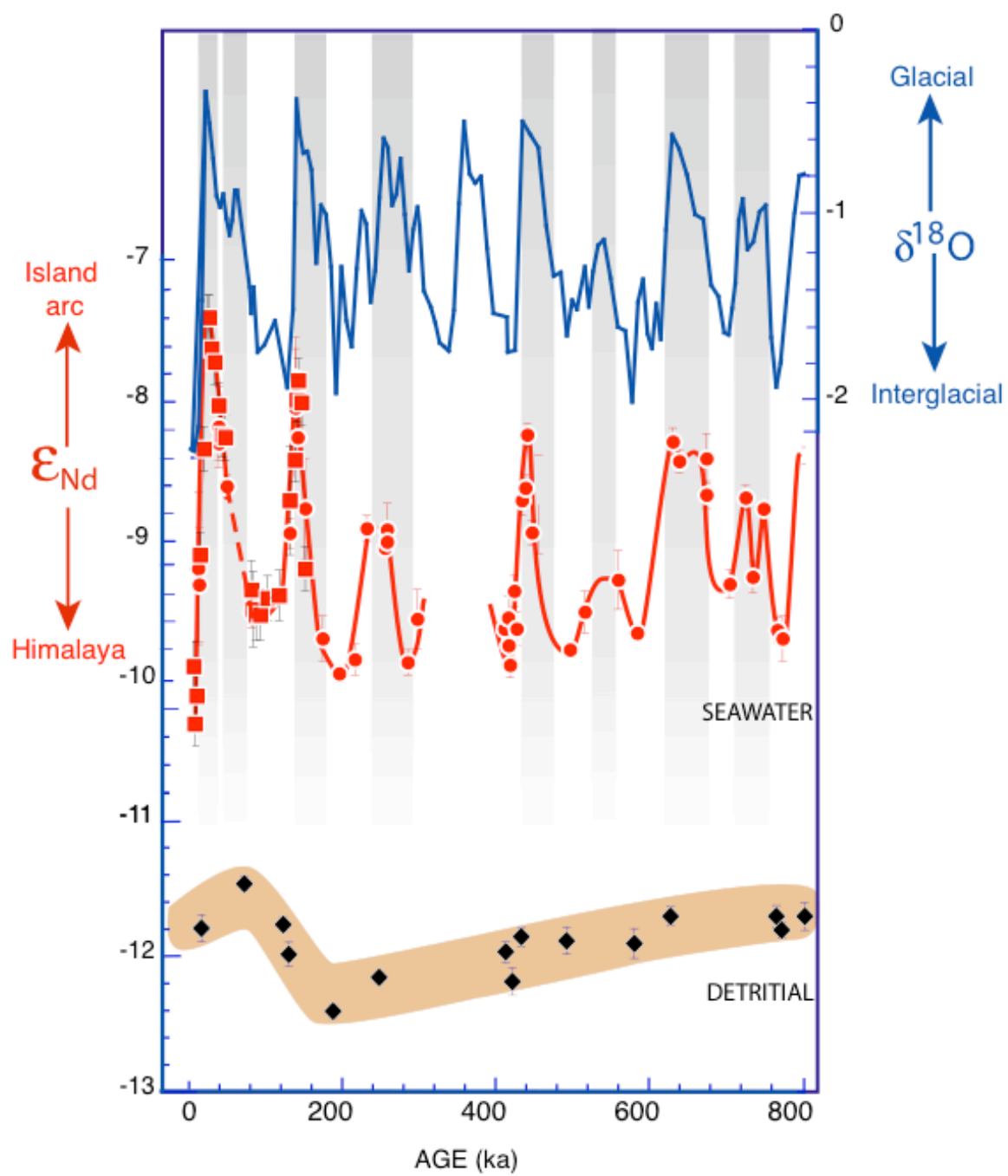


Figure 1

Fig 1: Neodymium (Nd) isotopic composition (expressed as $\epsilon_{Nd}^{(*)}$) at Site ODP 758 for the last 800 kyrs. $\delta^{18}O$ data from Farrell et al (5) analyzed on the same sedimentary core are shown at the top of the figure. Gray strips underline glacial periods. Fossil seawater results (circles and squares) show that ϵ_{Nd} in the North Eastern Indian Ocean water is characterized by large changes during the glacial-interglacial alternance as shown by the covariations of $\delta^{18}O$ and ϵ_{Nd} . ϵ_{Nd} values during Interglacials are on the order of -10 whereas during glacial maxima ϵ_{Nd} values are on the order of -7.5 . This indicates larger relative contribution of low radiogenic Nd (produced in the continental crust) in seawater during Interglacials compared with the situation occurring during Glacials. ϵ_{Nd} of the detrital fraction (back diamonds, bottom) varies within less than 1 unit during the last million years, and thus cannot account for seawater ϵ_{Nd} variations. Square symbols are Burton et al.'s data (6) obtained on cleaned foraminifera.

$$(*) \epsilon_{Nd} = \left(\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{Ech}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}} - 1 \right) * 10^4$$

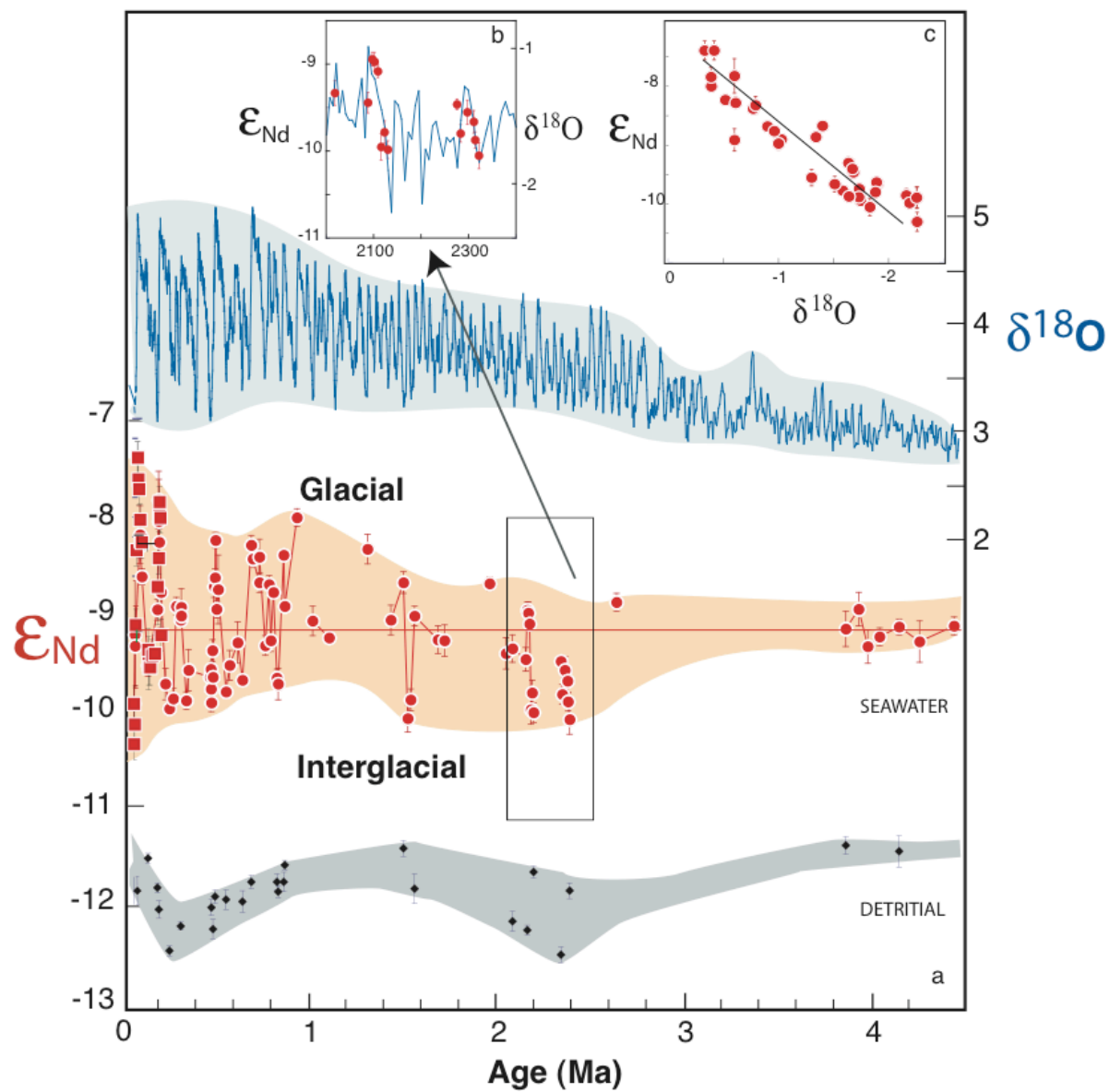


Figure 2

Fig 2: a) Neodymium isotopic composition (ϵ_{Nd}) as a function of time at site ODP 758 for the last 4 Ma. Seawater (circles) and detrital fraction (diamonds) results display very different patterns whereas ϵ_{Nd} variations before 3 Ma are much smaller than during the last 2 Ma. For comparison, the worldwide compilation obtained by Lisiecki et al. (8) on benthic foraminifera $\delta^{18}O$ data is shown.

b) The 2-2.4 Ma period has been enlarged. The $\delta^{18}O$ data display were analyzed on the same core (5), therefore there is no distortion in the relative timescales of $\delta^{18}O$ and ϵ_{Nd} data.

c) A linear correlation is obtained when ϵ_{Nd} and $\delta^{18}O$ data from glacial and interglacial maxima are compared for the last 2.5 Ma.

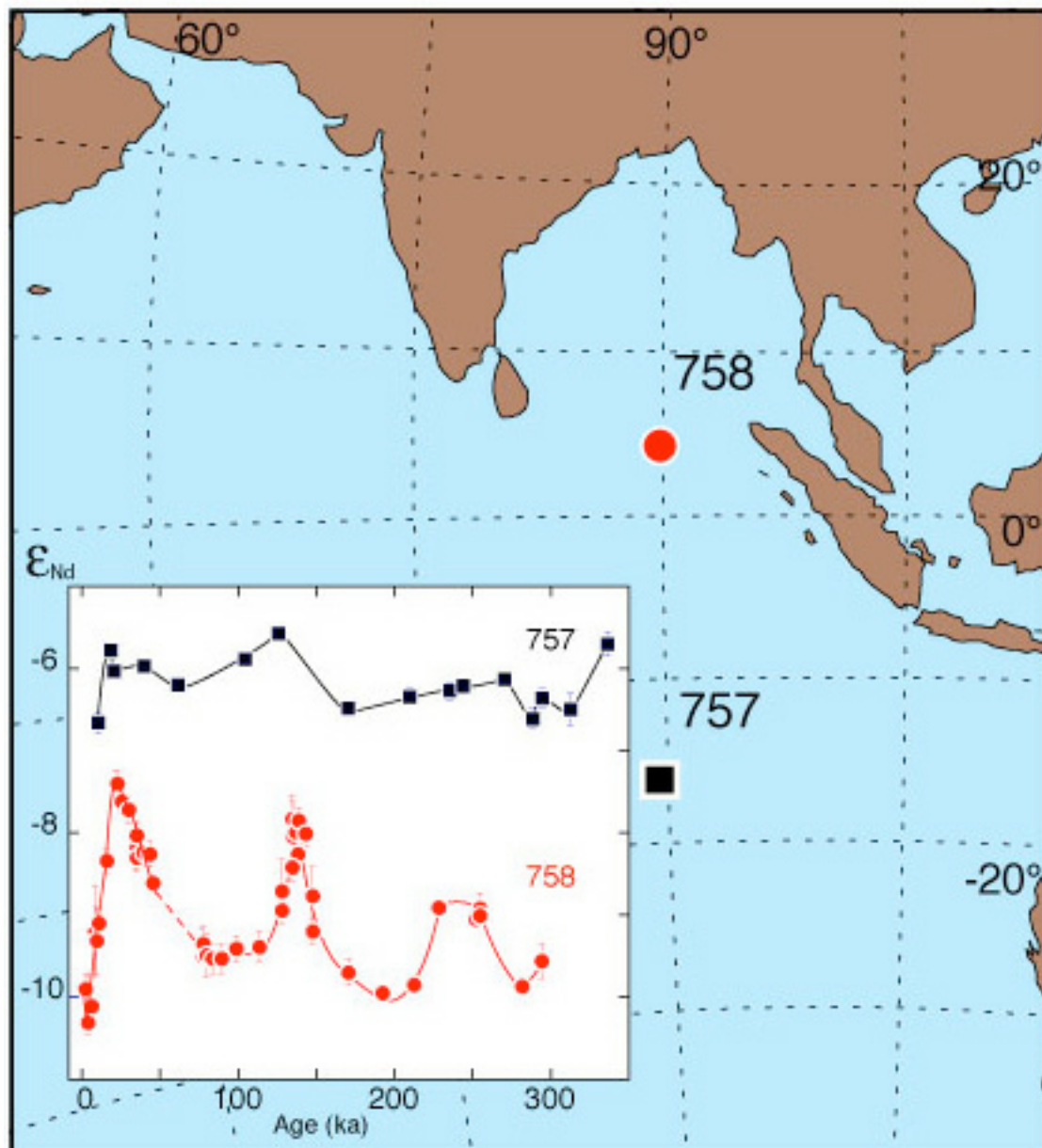


Fig 3: ϵ_{Nd} seawater records at sites ODP 758 and 757 in the North Eastern Indian Ocean during the last 300 kyr. Nd in seawater at Site 757 is less radiogenic than at site 758, ϵ_{Nd} being at least 2 ϵ_{Nd} units higher than at Site 758. In contrast with the northern site, ϵ_{Nd} at Site 757 barely varies during glacial-interglacial alternance. This is coherent with present day seawater data in this region (14, 15, 22-25) and favored the hypothesis that continental Neodymium originates from chemical erosion in the Himalayas-Tibet.

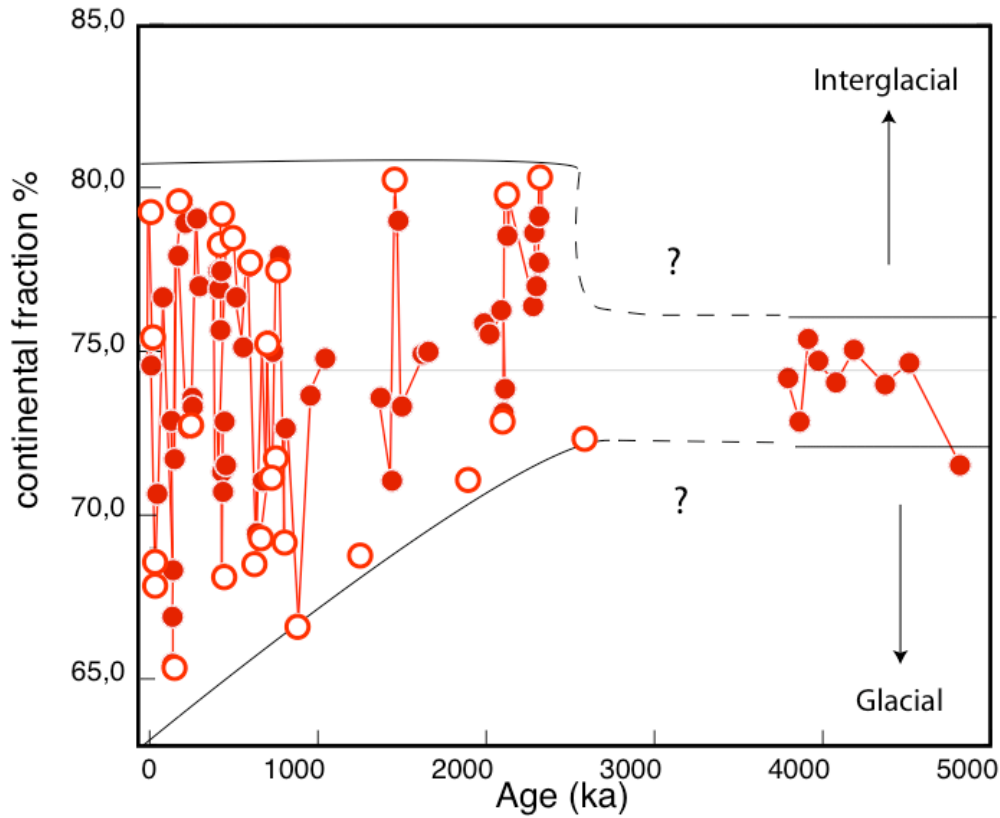


Fig 4□ With a simple mixing model, we calculated the continental Nd mass fraction for the seawater Nd ($X(t)$, expressed here in percent). Two end-members are considered: 1) the continental Nd resulting from the chemical alteration of rocks in the Himalayas-Tibet ($\epsilon_{\text{Cont}}^{\text{Nd}} = -13 \pm 1$) and transported as dissolved load by rivers to the sea and 2) the contribution of island arcs in the Indonesian area ($\epsilon_{\text{Volc}}^{\text{Nd}} = +2 \pm 2$). ϵ^{Nd} data included in Fig 2c correlation are presented here by open dots.

Differences between glacial and interglacial values allow us to conclude to an enhancement of chemical erosion during Interglacial by a factor of 2 to 4 relative to Glacial.

On a longer term, we also see that chemical erosion during warm period seems to increase largely after 3 Ma.

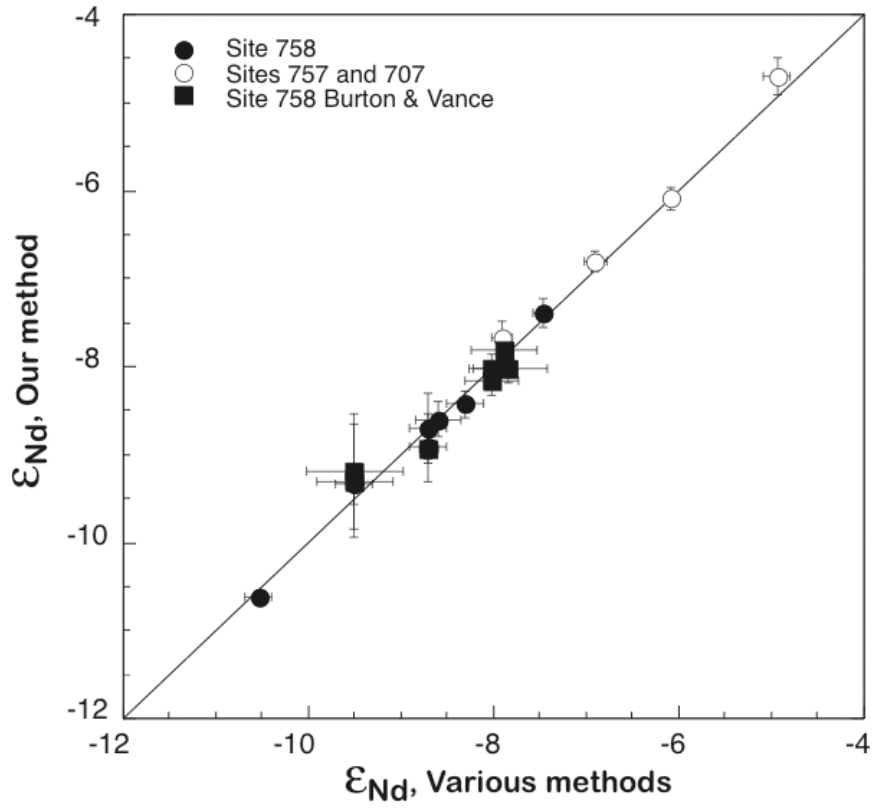


Fig 5: The method that we developed to extract the fossil seawater ϵ_{Nd} from marine sediments by differential leaching is compared with two others. The data obtained by Burton and Vance on cleaned foraminifera (6) (black squares) and data we obtained using the Bayon et al.'s method (35) (white and black circles) are in excellent agreement our data analyzed on the same samples.

Table 1: data for All ODP samples

Core	Type	Section	Hole	Interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (ka)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ \pm 2 σ	$\delta^{15}\text{N}$ \pm 2 σ	(a)	X(t) % (b)
ODP 758											
1	H	1	A	4-6	B&V*	0.050	2	-9.89 \pm 0.18			79.3
1	H	1	A	7-9	z210	0.080	4	-9.89 \pm 0.18	-11.79 \pm 0.10	x	79.3
1	H	1	A	7-9	B&V	0.080	4	-10.30 \pm 0.16			82.0
1	H	1	A	12-13	B&V	0.130	6	-10.10 \pm 0.16		x	80.7
1	H	1	A	16-18	z218	0.170	8	-9.19 \pm 0.55			74.6
1	H	1	A	18-20	z219	0.190	9	-9.30 \pm 0.41			75.4
1	H	1	A	21-23	B&V	0.220	11	-9.09 \pm 0.16			73.9
1	H	1	A	31-33	B&V	0.320	15	-8.33 \pm 0.16			68.9
1	H	1	A	42-43	B&V	0.425	21	-7.39 \pm 0.16		x	62.6
1	H	1	A	45-47	B&V	0.460	22	-7.39 \pm 0.16		x	62.6
1	H	1	A	51-53	B&V	0.520	25	-7.61 \pm 0.16		x	64.1
1	H	1	A	60-62	B&V	0.612	30	-7.71 \pm 0.16			64.7
1	H	1	A	72-73	z211	0.725	35	-8.17 \pm 0.29			67.8
1	H	1	A	72-73	z211	0.725	35	-8.29 \pm 0.12			68.6
1	H	1	A	72-73	B&V	0.725	35	-8.02 \pm 0.16			66.8
1	H	1	A	81-83	B&V	0.820	39	-8.23 \pm 0.16			68.2
1	H	2	A	91-93	B&V	0.920	43	-8.25 \pm 0.16			68.3
1	H	1	A	96-98	z410	0.970	45	-8.60 \pm 0.08			70.7
1	H	2	A	62-64	z212	2.130	77	-9.50 \pm 0.11	-11.46 \pm 0.05		76.7
1	H	2	A	62-64	B&V	2.130	77	-9.34 \pm 0.21			75.6
1	H	2	A	72-73	B&V	2.220	79	-9.48 \pm 0.27			76.5
1	H	2	A	82-84	B&V	2.330	83	-9.52 \pm 0.18			76.8
1	H	2	A	92-93	B&V	2.420	89	-9.52 \pm 0.18			76.8
1	H	2	A	102-103	B&V	2.530	98	-9.40 \pm 0.16		x	77.1
1	H	2	A	112-114	B&V	2.630	113	-9.38 \pm 0.18			75.9
1	H	2	A	122-124	z213	2.730	128	-8.93 \pm 0.11	-11.76 \pm 0.05		72.9
1	H	2	A	122-124	B&V	2.730	128	-8.70 \pm 0.39			71.3
1	H	3	A	132-134	z214	2.830	134	-7.82 \pm 0.29		x	65.5
1	H	2	A	132-134	B&V	2.830	134	-8.41 \pm 0.16			69.4
1	H	3	A	135-137	z215	2.860	135	-8.04 \pm 0.43	-11.98 \pm 0.09		66.9
1	H	2	A	143-145	B&V	2.940	137	-7.98 \pm 0.16			66.5
1	H	3	A	0-1	z006	3.000	138	-8.25 \pm 0.23			68.3
1	H	3	A	1-4	B&V	3.020	138	-7.84 \pm 0.16		x	65.6
1	H	3	A	11-13	B&V	3.120	143	-8.00 \pm 0.16			66.7
1	H	3	A	22-24	z217	3.210	147	-8.76 \pm 0.36			71.7
1	H	3	A	21-22	z217	3.210	147	-9.19 \pm 0.16			74.6
1	H	3	A	61-63	z411	3.610	170	-9.69 \pm 0.16			77.9
1	H	3	A	94-95	z400	3.940	192	-9.94 \pm 0.05	-12.40 \pm 0.05	x	79.6
1	H	3	A	124-126	z412	4.240	212	-9.84 \pm 0.11			78.9
1	H	3	A	149-150	z401	4.490	228	-8.90 \pm 0.09		x	72.7
1	H	4	A	40-41	z402	4.900	251	-9.04 \pm 0.04	-12.15 \pm 0.04		73.6
1	H	4	A	45-47	z008	4.950	254	-8.91 \pm 0.19		x	72.7
1	H	4	A	45-47	z008bis	4.950	254	-9.00 \pm 0.04			73.3
1	H	4	A	94-96	z413	5.440	281	-9.86 \pm 0.09			79.1
1	H	4	A	117-119	z414	5.670	294	-9.55 \pm 0.21			77.0
1	H	4	B	140-142	z379	5.830	407	-9.62 \pm 0.06			77.5
1	H	4	B	133-135	z378	5.900	412	-9.54 \pm 0.15			76.9
2	H	1	A	0-1	z325	6.000	413	-9.35 \pm 0.08		x	78.3
2	H	1	A	2-3	z326	6.020	415	-9.74 \pm 0.09	-11.96 \pm 0.08	x	79.2
1	H	4	B	149-150	z380	5.990	420	-9.88 \pm 0.11			75.7
2	H	1	A	11-13	z327	6.110	423	-8.70 \pm 0.12	-12.18 \pm 0.10		77.5
1	H	4	B	9-11	z381	6.090	430	-9.62 \pm 0.11			71.3

Core	Type	Section	Hole	Interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (ka)	$\delta^{13}C_{org}$ Seawater \pm 2 σ	$\delta^{13}C_{detrital}$ \pm 2 σ	(a)	X(t) % (b)
2	H	1	A	22,5-23,5	z328	6.220	435	-8.61 \pm 0.09	-11.85 \pm 0.07		70.7
2	H	1	A	25-27	z329	6.250	437	-8.23 \pm 0.08		x	68.2
2	H	1	A	31-32	z330	6.310	443	-8.93 \pm 0.09			72.9
2	H	1	A	39-41	z331	6.390	452	-8.73 \pm 0.35			71.5
2	H	1	A	84-85	z403	6.840	493	-9.77 \pm 0.05	-11.88 \pm 0.10	x	78.5
2	H	1	A	117-119	z415	7.170	512	-9.50 \pm 0.15			76.7
2	H	2	A	29-31	z416	7.790	556	-9.27 \pm 0.21			75.1
2	H	2	A	57-58	z405	8.070	581	-9.65 \pm 0.05	-11.90 \pm 0.10	x	77.7
2	H	2	A	130-132	z332	8.800	627	-8.28 \pm 0.10	-11.70 \pm 0.07	x	68.5
2	H	2	A	139-141	z333	8.890	635	-8.42 \pm 0.08		x	69.5
2	H	3	A	23-25	z418	9.230	671	-8.66 \pm 0.10			71.1
2	H	3	A	23-25	z418	9.230	671	-8.40 \pm 0.18			69.3
2	H	3	A	60-61	z406	9.600	701	-9.30 \pm 0.10		x	75.3
2	H	3	A	104-105	z407	10.000	722	-8.68 \pm 0.09		x	71.2
2	H	3	A	117-118	z408	10.200	731	-9.25 \pm 0.11			75.0
2	H	3	A	135-136	z409	10.400	745	-8.76 \pm 0.06		x	71.7
2	H	4	A	10-12	z334	10.600	763	-9.63 \pm 0.09	-11.70 \pm 0.08	x	77.5
2	H	4	A	21-23	z335	10.700	770	-9.69 \pm 0.16	-11.80 \pm 0.06		77.9
2	H	4	A	71-73	z336	11.200	800	-8.38 \pm 0.06	-11.70 \pm 0.10	x	69.2
2	H	4	A	80-82	z337	11.300	806	-8.90 \pm 0.04	-11.53 \pm 0.05		72.7
2	H	5	A	17-19	z419	12.200	871	-8.00 \pm 0.09		x	66.7
2	H	5	A	137-138	z420	13.400	954	-9.05 \pm 0.15			73.7
2	H	6	A	137-139	z421	14.900	1042	-9.22 \pm 0.06			74.8
3	H	2	A	7-9	z422	17.200	1246	-8.32 \pm 0.15		x	68.8
3	H	3	A	58-60	z423	19.200	1370	-9.04 \pm 0.15			73.6
3	H	4	A	53-55	z424	20.200	1437	-8.66 \pm 0.11	-11.36 \pm 0.08		71.1
3	H	4	A	13-15	z425	20.600	1461	-10.00 \pm 0.14			80.3
3	H	4	A	82-84	z426	20.900	1477	-9.85 \pm 0.11		x	79.0
3	H	4	A	118-120	z427	21.300	1496	-9.00 \pm 0.10	-11.77 \pm 0.20		73.3
3	H	6	A	27-29	z428	23.400	1621	-9.24 \pm 0.14			74.9
3	H	6	A	82-84	z429	23.900	1656	-9.25 \pm 0.16			75.0
4	H	1	A	11-13	z430	25.300	1896	-8.67 \pm 0.07		x	71.1
4	H	1	A	145-147	z431	26.600	1984	-9.38 \pm 0.16			75.9
4	H	2	A	47-49	z432	27.200	2018	-9.33 \pm 0.14	-11.77 \pm 0.20		75.5
4	H	3	A	0-2	z338	28.200	2088	-9.44 \pm 0.12			76.3
4	H	3	A	13-15	z339	28.300	2097	-8.94 \pm 0.08	-11.77 \pm 0.20		72.9
4	H	3	A	20-22	z340	28.400	2102	-8.97 \pm 0.11		x	73.1
4	H	3	A	30-32	z341	28.500	2109	-9.08 \pm 0.07			73.9
4	H	3	A	40-42	z342	28.600	2116	-9.95 \pm 0.15			79.7
4	H	3	A	50-52	z343	28.700	2123	-9.78 \pm 0.13			78.5
4	H	3	A	60-62	z344	28.800	2130	-9.98 \pm 0.10	-11.80 \pm 0.20	x	79.9
4	H	4	A	110-112	z345	30.800	2276	-9.46 \pm 0.06	-11.80 \pm 0.20		76.4
4	H	4	A	120-122	z346	30.900	2283	-9.80 \pm 0.10			78.6
4	H	4	A	140-141	z347	31.100	2297	-9.55 \pm 0.14			77.0
4	H	5	A	6-8	z348	31.300	2311	-9.66 \pm 0.13			77.7
4	H	5	A	10-12	z349	31.300	2314	-9.87 \pm 0.10			79.1
4	H	5	A	20-22	z350	31.400	2322	-10.10 \pm 0.15	-11.79 \pm 0.08	x	80.3
4	H	6	A	63-65	z028	33.300	2571	-8.86 \pm 0.09		x	72.4
6	H	1	A	118-120	z299	45.600	3792	-9.13 \pm 0.18	-11.33 \pm 0.09		74.2
6	H	2	A	48-50	z300	46.400	3861	-8.93 \pm 0.17			72.9
6	H	2	A	63-65	z301	46.500	3890	-8.92 \pm 0.16			72.8
6	H	2	A	104-106	z302	46.900	3909	-9.31 \pm 0.17			75.4
6	H	3	A	148-150	z322	47.700	3972	-9.21 \pm 0.09			74.7
6	H	3	A	27-29	z303	48.900	4076	-9.11 \pm 0.08	-11.39 \pm 0.20		74.1
6	H	4	A	124-126	z304	50.100	4184	-9.26 \pm 0.21			75.1
6	H	6	A	38-40	z305	52.300	4368	-9.10 \pm 0.09			74.0
6	H	7	A	57-59	z306	54.000	4513	-9.20 \pm 0.18	-10.92 \pm 0.07		74.7

Core	Type	Section	Hole	Interval (cm)	Sample Lab#	mbsf (m)	Age (ka)	$\delta^{15}\text{N}$ Seawater \pm	2σ	$\delta^{15}\text{N}$ Detrital \pm	2σ	(a)	X(t) % (b)
7	H	2	A	16-18	z323	55.600	4812	-8.73 \pm 0.13					71.5
ODP 757													
1	H	1	B	49-51	y203	0.250	10	-6.65 \pm 0.13					
1	H	1	B	96-98	y207	0.450	18	-5.77 \pm 0.09					
1	H	1	B	86-88	y208	0.500	20	-6.02 \pm 0.08					
1	H	1	B	60-61	y210	0.600	39,5	-5.96 \pm 0.07					
1	H	1	B	70-71	y212	0.700	60,9	-6.19 \pm 0.08					
1	H	1	B	90-91	y216	0.900	104	-5.87 \pm 0.08					
1	H	1	B	100-101	y218	1.000	125	-5.56 \pm 0.08					
1	H	1	B	105-106	y223	1.250	170	-6.47 \pm 0.07					
1	H	2	B	15-16	y226	1.480	209	-6.33 \pm 0.10					
1	H	2	B	30-31	y229	1.630	235	-6.26 \pm 0.11					
1	H	2	B	35-36	y230	1.680	244	-6.20 \pm 0.10					
1	H	2	B	55-56	y234	1.880	270	-6.12 \pm 0.08					
1	H	2	B	70-71	y237	2.030	288	-6.60 \pm 0.12					
1	H	2	B	80-81	y239	2.130	294	-6.35 \pm 0.11					
1	H	2	B	90-91	y241	2.230	312	-6.49 \pm 0.20					
1	H	2	B	110-111	y245	2.430	336	-5.69 \pm 0.15					

* Samples from Burton and Vance (2000)

Table 1:

Data from ODP Site 758 and 757. Nd isotopic ratio of fossil seawater and of detrital material is presented with experimental errors. The six first columns are related to ODP sample's characterization. The chronology was obtained by using onboard paleomagnetic data (4) and by scaling Farrell et al.'s $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ data (5) to Lisiecki et al.'s reference curve (8). B&V are Burton and Vance's data (6).

The two last columns are respectively: (a) the list of samples included in the correlation ϵ_{Nd} and $\delta^{18}\text{O}$ of presented Figure 2c. (b) X is the mass fraction of Nd coming from continental erosion (calculated using $\epsilon^{\text{volc}} = +2$ and $\epsilon^{\text{cont}} = -13$).

Conclusions

Les résultats que nous venons de présenter dans ce mémoire reposent essentiellement sur un ensemble de données nouvelles que nous avons obtenus au cours de ces trois ans.

Nous avons développé durant cette thèse une technique simple qui permet une mesure fine de la composition isotopique en Nd de l'eau de mer dans les sédiments marins au cours du temps avec une haute résolution allant jusqu'à 2 ka. La validité de cette méthode a été confirmée par comparaison à une méthode de référence.

Une application directe de ce travail a été d'utiliser les sédiments marins qui ont l'avantage d'avoir un fort taux de sédimentation et d'avoir une bonne chronologie basée sur la Bio et Chimio-stratigraphie pour décrypter l'influence des différentes sources et comprendre l'influence de la Géodynamique Indienne. Nous avons sélectionné plusieurs sites ODP (758, 757, 707, 761 et 807) présentant une histoire géodynamique à la fois identique et différente. Plus de 300 échantillons de sédiments marins provenant de ces cinq sites ont été attaqués avec notre technique et analysés sur l'ICPMS (Neptune) du Laboratoire de Geochemie-Cosmochimie.

Afin de pouvoir corréliser correctement les différents enregistrements, il a été nécessaire de bien dater les carottes. Nous avons tout d'abord utilisé la datation stratigraphique. Cependant, pour les périodes présentant de faibles taux de sédimentation, nous avons utilisé la composition isotopique du Sr sur la partie carbonatée de nos échantillons en appliquant la méthode de séparation automatique du Sr mise au point au laboratoire couplée à une méthode automatique d'acquisition des données TIMS. Pour les sédiments du quaternaire, nous avons analysé les isotopes de l'Oxygène (et du Carbone) afin de bien caler en âge nos échantillons sur la courbe de référence de McArthur et *al.*, (2004).

Dans le but d'étudier l'évolution de la circulation océanique dans l'Océan Indien sur les 30 derniers Ma, nous avons analysé les sédiments marins de quatre Sites

ODP situés de part et d'autre du passage Indonésien. Il a été tout d'abord fondamental d'effectuer des reconstitutions paléogéographiques précises des situations successives et de déterminer à chaque période qui nous intéressait la distance entre « l'échantillon » et les sources (continents et volcans de points chauds et de zones de subduction). Pour cela, la partie paléoreconstruction sur 30 Ma a été effectuée en collaboration avec Jean Besse et Pascal Cogné du laboratoire de Paléomagnétisme de l'IPGP en utilisant le logiciel Paléomac de J.P Cogné.

Les analyses isotopiques du Nd des sédiments marins des quatre Sites ODP étudiés ont montré une réorganisation globale de la circulation dans l'Océan Indien à partir de 13 Ma et la présence d'un courant équatorial de direction Est-Ouest dont le signal en Nd est identique sur 3000 km. En outre, ce courant indonésien a enregistré les différents événements tectoniques qui ont eu lieu à l'Ouest : une augmentation de l'activité volcanique à 13 Ma en lien avec l'ouverture de la mer de Chine et la fermeture totale du passage Indonésien à 3 Ma (Article 1, chapitre IV).

Dans le cadre de la problématique sur l'érosion continentale de l'Himalaya au cours des alternances glaciaires-interglaciaires du Pleistocène, nous avons effectué sur ces périodes des analyses en Nd à haute résolution sur la partie soluble et détritique d'un site situé au Sud de la Baie du Bengale (ODP 758). Les résultats obtenus ont montré une forte érosion chimique pendant les périodes interglaciaires tandis qu'en période glaciaire celle-ci était réduite. Après 3 Ma, aucune fluctuation à l'échelle des variations glaciaires-interglaciaires n'a pu être observée dans l'eau de mer. L'étude d'un Site (ODP 757) situé plus au sud n'a révélé aucune fluctuation au cours de ces alternances et a permis d'écarter l'hypothèse d'une variation de l'intensité du conveyor belt. Les résultats obtenus sur le Site 758 favorisent donc l'hypothèse de l'existence d'un glacier permanent sur le toit de l'Himalaya-Tibet durant les glaciaires. Durant ces périodes, la diminution des précipitations et de la température entraîne une diminution de l'érosion chimique (article 2, chapitre V).

Par conséquent, les résultats que nous avons obtenus tout au long de cette thèse sur la partie soluble (encroûtements de Manganèse autour des foraminifères) ont confirmé l'intérêt de notre étude pour les sédiments carbonatés. À ce titre, les sédiments marins constituent un paléoenregistrement des phénomènes décrits dans les différentes problématiques présentées.

Perspectives

Les trois chapitres de cette thèse permettent chacun ouvrir des directions de travail.

1. La technique peut être étendue.
2. Les études sur l'Océan Indien et autres océans peuvent être poursuivies
3. Les fluctuations de δ_{Nd} liées aux cycles glaciaires –interglaciaires doivent être examinées dans d'autres lieux.

La technique peut être étendue.

Notre technique consiste essentiellement au nettoyage des pellicules d'oxydes de Mn déposées autour des foraminifères et du nanoplancton. Pour étendre notre technique il faut étendre son application géographiquement et verticalement.

Nous avons travaillé sur des sédiments ayant un taux de carbonate entre 60 et 90%. Il faudra étendre notre technique à des taux de carbonates plus faibles afin de pouvoir obtenir des informations à plus grande profondeur. Mais, au delà d'une certaine teneur en carbonates, à déterminer, il est possible que la méthode de leachs dissolve une partie significative de particules détritiques qui pourraient alors perturber le signal de l'eau de mer. Les résultats obtenus sur les périodes récentes au Site 758 montrent que les résultats sont fiables même lorsque le taux de carbonate est de l'ordre de 60%. Ceci est un bon présage.

Pour les carottes très profondes, il reste encore à déterminer si cette méthode pourrait être étendue. Il faudrait d'abord s'assurer qu'une datation correcte est envisageable car cette datation est indissociable de notre technique analytique. Puis, on pourrait cartographier

De la même façon, il faudrait déterminer si une technique similaire pourrait être utilisée sur des sédiments riches en diatomées afin d'étudier aussi les zones froides.

Pour distinguer les enregistrements de l'eau intermédiaire de l'eau de fond et de l'eau de surface, il faudrait séparer mécaniquement les foraminifères benthiques et pélagiques et faire un leach uniquement sur chaque population. Le problème, bien sûr, est la très faible abondance des foraminifères benthiques. En utilisant le TIMS il est envisageable d'obtenir une bonne mesure avec 100 mg de matériel. Dans quelques cas particuliers, cette technique pourrait être développée.

Les fluctuations glaciaires-interglaciaires.

Dans ce domaine, les projets sont multiples car la disponibilité du sédiment est très grande.

Sur le site 758 proprement dit, on peut bien sûr poursuivre les analyses pour augmenter la résolution et surtout l'extension en temps. L'ensemble des derniers 2,5 Ma sur lequel nous avons une datation précise devrait être étudié avec une bonne résolution. Il est souhaitable aussi d'étudier avec une plus grande précision les fluctuations en ϵ_{Nd} du détritique. Pour l'instant les variations (moins d'une unité ϵ_{Nd}) ne semblent pas liées aux alternances glaciaires et interglaciaires. Il semble cependant y avoir des tendances au cours du temps.

Compte-tenu des résultats obtenus il convient de réaliser la même étude sur le Nord Ouest de l'Océan Indien. Cette zone est bien sûr alimentée par les eaux venant de l'Indus et en ce sens on peut s'attendre aux mêmes effets cependant cette zone subit aussi les vents de la mousson venant d'Arabie. La carotte MD900963 (Latitude: 5.03°N, Longitude: 73.53°E, profondeur = 2446 m) bien classique pourrait être étudiée afin de déterminer l'extension de l'apport de Nd continental. On peut compléter cette étude par l'analyse de carotte en Mer de Chine.

Notre travail sur les alternances glaciaires et interglaciaires de la carotte 758 montre un apport important venant du Nord qu'il faudrait replacer dans le schéma de la circulation océanique de la région Est de l'Océan Indien Nord. Cet apport semble avoir été jusque-là fortement minimisé. Nos résultats montrent qu'il y a un courant qui vient du nord

et du delta himalayen. En faisant deux profils de σ_{Nd} dans l'Océan actuel au nord du Site 758 et en associant ces résultats avec ceux de l'équipe de C. Jeandel plus à l'Est on aurait une bonne représentation de la circulation dans l'Océan indien Nord à l'actuel.

Notre technique devrait aussi permettre d'étudier en détail les variations temporelles des courants autour de passage indonésien. Les carottes IMAGES forées par le Marion Dufresne permettront certainement de nous aider à comprendre s'il y a eu des changements dans cette région liés aux alternances glaciaires interglaciaires.

On peut supposer que l'origine des fluctuations glaciaires –interglaciaires ont la même origine dans tous les océans. Pour savoir si notre interprétation peut s'étendre aussi aux observations de l'Atlantique Nord nous souhaitons étudier des carottes carbonatées situées dans l'Atlantique moyen afin de tester l'hypothèse de l'équipe de Goldstein.

Circulation générale à plus longue période.

En ce qui concerne la circulation générale depuis 30 Ma, il est clair qu'il faut augmenter notre densité de mesures sur des sites que l'on peut étudier par notre méthode. Nous pourrions ainsi préciser la circulation accompagnant le MIOJet. Il nous faut cependant trouver des sites déjà datés et si possibles avec un taux de sédimentation suffisamment important. Après avoir étudiés les sites ODP finalement assez rares dans l'Océan indien, il faudrait avoir accès aux sites DSDP, mais la datation sera plus complexe car les données sont moins facilement accessibles. De nombreuses carottes sont disponibles au Muséum d'histoire Naturelle mais leur taux de sédimentation sera peut-être un peu faible (si l'on atteint 30 Ma à la base).

Il faudrait aussi améliorer l'étude de la mise en place du MIOJet en affinant la datation et en augmentant la résolution autour entre 13 et 10 Ma dans les données des Sites 707 et 757.

Le site Pacifique que nous avons étudié devrait être étudié en plus grand détail car les similitudes avec le signal des croûtes de Mn du Pacifique Equatorial permettront d'évaluer les différences dans la réponse des croûtes et du sédiment (lissage du signal par les croûtes notamment).

L'outil que nous avons développé devrait aussi contribuer à améliorer notre connaissance du sud de l'Océan avec la mise en place de la circulation Circum Polaire. Plusieurs sites ODP sont disponibles dans l'Atlantique, dans l'Indien ou dans le Pacifique juste à l'Est de l'Australie.

L'utilisation d'autres traceurs.

Il est clair au regard des résultats obtenus sur le Nd qu'il faut utiliser la puissance de la Géochimie isotopique dans sa force la plus grande : l'analyse multi-élémentaire. L'étude du Pb est en cours au laboratoire, mais le développement de l'analyse de le Hafnium sur les mêmes échantillons doit être programmé rapidement.

Faut-il conclure que pour réaliser ce programme il est souhaitable d'automatiser la séparation chimique comme il a été déjà été fait au laboratoire pour le Strontium ?

Annexe A!:

Données isotopiques de tous les Sites ODP étudiés

Dans cette annexe A, nous avons reporté les données isotopiques que nous avons mesurées pour les échantillons des Sites ODP 707, 758, 757, 761 et 807.

Dans le tableau 1, nous présentons pour chaque Site les données suivantes□

- Site d'échantillonnage (colonne 1)
- Puits choisi pour l'étude (colonne 2)
- Paramètres de caractérisation de l'échantillon dans la carotte (colonne 3, 4 et 5)
- Intervalle d'échantillonnage dans la section (colonne 6)
- Numéro de laboratoire (colonne 7)
- Profondeur dans la carotte en mbsf (colonne 8)
- Profondeur dans la carotte en mcd pour le Site 758 (colonne 9)
- Âge calculé en Ma (colonne 10)
- Mesures isotopiques de la valeur en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de l'eau de mer (colonne 11)
- Valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer obtenues par attaque en acide acétique 1M (colonne 12)
- Concentration en Nd des échantillons (colonne 13)
- Valeurs en ϵ_{Nd} de la partie détritique (colonne 14)
- Valeurs en ϵ_{Nd} obtenues par attaque en hydroxylamine (hh) (colonne 14)

Dans le tableau 2 nous présentons les valeurs en ϵ_{Nd} de l'eau de mer obtenues par attaque en acide acétique 1M et 0,1N de quatre échantillons, ainsi que leur age et teneur en carbonates et dans le tableau 3 les valeurs des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenus pour les sites ODP 707 et 757.

Tableau 1

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	1 H 1	4-6	Burton	0,05	0,05	0,002	$0,512131 \pm 9$	$-9,89 \pm 0,18$	-	$-11,79 \pm 0,10$	$-7,5 \pm 0,10$		
site 758	A	1 H 1	7-9	z210	0,08	0,08	0,004	$0,512131 \pm 9$	$-9,89 \pm 0,18$	1,0				
site 758	A	1 H 1	7-9	Burton	0,08	0,08	0,004	$0,512110 \pm 8$	$-10,30 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	12-13	Burton	0,13	0,13	0,006	$0,512120 \pm 8$	$-10,10 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	16-18	z218	0,17	0,17	0,008	$0,512167 \pm 28$	$-9,19 \pm 0,55$	1,1				
site 758	A	1 H 1	18-20	z219	0,19	0,19	0,009	$0,512161 \pm 21$	$-9,30 \pm 0,41$	0,7				
site 758	A	1 H 1	21-23	Burton	0,22	0,22	0,011	$0,512172 \pm 8$	$-9,09 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	31-33	Burton	0,32	0,32	0,015	$0,512211 \pm 8$	$-8,33 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	42-43	Burton	0,43	0,43	0,021	$0,512259 \pm 8$	$-7,39 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	45-47	Burton	0,46	0,46	0,022	$0,512259 \pm 8$	$-7,39 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	51-53	Burton	0,52	0,52	0,025	$0,512248 \pm 8$	$-7,61 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	60-62	Burton	0,61	0,61	0,030	$0,512243 \pm 8$	$-7,71 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	72-73	z211	0,73	0,73	0,035	$0,512219 \pm 15$	$-8,17 \pm 0,29$	1,3				
site 758	A	1 H 1	72-73	z211	0,73	0,73	0,035	$0,512213 \pm 6$	$-8,29 \pm 0,12$	2,2				
site 758	A	1 H 1	72-73	Burton	0,73	0,73	0,035	$0,512227 \pm 8$	$-8,02 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	81-83	Burton	0,82	0,82	0,039	$0,512216 \pm 8$	$-8,23 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 2	91-93	Burton	0,92	0,92	0,043	$0,512215 \pm 8$	$-8,25 \pm 0,16$	-				
site 758	A	1 H 1	96-98	z410	0,97	0,97	0,045	$0,512197 \pm 4$	$-8,60 \pm 0,08$	4,9				
site 758	A	1 H 2	62-64	z212	2,13	2,13	0,077	$0,512151 \pm 6$	$-9,50 \pm 0,11$	1,4	$-11,46 \pm 0,05$	$-9,5 \pm 0,20$	$-9,5 \pm 0,20$	
site 758	A	1 H 2	62-64	Burton	2,13	2,13	0,077	$0,512159 \pm 11$	$-9,34 \pm 0,21$	-				
site 758	A	1 H 2	72-73	Burton	2,22	2,22	0,079	$0,512152 \pm 14$	$-9,48 \pm 0,27$	-				

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	1 H 2	82-84	Burton		2,33	2,33	0,083	$0,512150 \pm 9$	$-9,52 \pm 0,18$	-	$-11,76 \pm 0,05$	$-8,7 \pm 0,20$	$-8,7 \pm 0,20$
site 758	A	1 H 2	92-93	Burton		2,42	2,42	0,089	$0,512150 \pm 9$	$-9,52 \pm 0,18$	-			
site 758	A	1 H 2	102-103	Burton		2,53	2,53	0,098	$0,512156 \pm 8$	$-9,40 \pm 0,16$	-			
site 758	A	1 H 2	112-114	Burton		2,63	2,63	0,11	$0,512157 \pm 9$	$-9,38 \pm 0,18$	-			
site 758	A	1 H 2	122-124	z213		2,73	2,73	0,13	$0,512180 \pm 6$	$-8,93 \pm 0,11$	4,1	$-11,98 \pm 0,09$	$-8,7 \pm 0,20$	$-8,7 \pm 0,20$
site 758	A	1 H 2	122-124	z213		2,73	2,73	0,13	$0,512192 \pm 20$	$-8,70 \pm 0,39$	4,0			
site 758	A	1 H 2	122-124	Burton		2,73	2,73	0,13	$0,512192 \pm 20$	$-8,70 \pm 0,39$	-			
site 758	A	1 H 3	132-134	z214		2,83	2,83	0,13	$0,512237 \pm 15$	$-7,82 \pm 0,29$	1,4			
site 758	A	1 H 2	132-134	Burton		2,83	2,83	0,13	$0,512207 \pm 8$	$-8,41 \pm 0,16$	-	$-12,40 \pm 0,05$	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$
site 758	A	1 H 3	135-137	z215		2,86	2,86	0,13	$0,512226 \pm 22$	$-8,04 \pm 0,43$	1,6			
site 758	A	1 H 2	143-145	Burton		2,94	2,94	0,14	$0,512229 \pm 8$	$-7,98 \pm 0,16$	-			
site 758	A	1 H 3	0-1	z6		3,00	3,00	0,14	$0,512215 \pm 12$	$-8,25 \pm 0,23$	1,5			
site 758	A	1 H 3	1-4	burton		3,02	3,02	0,14	$0,512236 \pm 8$	$-7,84 \pm 0,16$	-	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$
site 758	A	1 H 3	11-13	Burton		3,12	3,12	0,14	$0,512228 \pm 8$	$-8,00 \pm 0,16$	-			
site 758	A	1 H 3	22-24	z217		3,21	3,21	0,15	$0,512189 \pm 18$	$-8,76 \pm 0,36$	1,5			
site 758	A	1 H 3	21-22	z217b		3,21	3,21	0,15	$0,512167 \pm 8$	$-9,19 \pm 0,16$	1,7			
site 758	A	1 H 3	61-63	z411		3,61	3,61	0,17	$0,512141 \pm 8$	$-9,69 \pm 0,16$	1,2	$-12,40 \pm 0,05$	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$
site 758	A	1 H 3	94-95	z400		3,94	3,94	0,19	$0,512128 \pm 3$	$-9,94 \pm 0,05$	4,3			
site 758	A	1 H 3	7-9	z6		3,08		0,20	$0,512220 \pm 12$	$-8,25 \pm 0,23$	2,2			
site 758	A	1 H 3	124-126	z412		4,24	4,24	0,21	$0,512134 \pm 6$	$-9,84 \pm 0,11$	4,3			
site 758	A	1 H 3	149-150	z401		4,49	4,49	0,23	$0,512182 \pm 5$	$-8,90 \pm 0,09$	5,7	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$	$-12,15 \pm 0,04$
site 758	A	1 H 4	40-41	z402		4,90	4,90	0,25	$0,512175 \pm 2$	$-9,04 \pm 0,04$	3,2			
site 758	A	1 H 4	45-47	z8		4,95	4,95	0,25	$0,512181 \pm 10$	$-8,91 \pm 0,19$	3,2			
site 758	A	1 H 4	45-47	z8bis		4,95	4,95	0,25	$0,512177 \pm 2$	$-9,00 \pm 0,04$	5,3			

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	1 H 4	94-96	z413		5,44	5,44	0,28	0,512133 ± 5		-9,86 ± 0,09	5,5		
site 758	A	1 H 4	117-119	z414		5,67	5,67	0,29	0,512148 ± 11		-9,55 ± 0,21	4,6		
site 758	B	1 H 4	140-142	z379		5,83	7,34	0,41	0,512145 ± 3		-9,62 ± 0,10	3,8		
site 758	B	1 H 4	133-135	z378		5,90	7,41	0,41	0,512149 ± 8		-9,54 ± 0,15	3,5		
site 758	A	2 H 1	0-1	z325		6,00	7,42	0,41	0,512139 ± 4		-9,74 ± 0,08	4,9		
site 758	A	2 H 1	2-3	z326		6,02	7,44	0,41	0,512132 ± 5		-9,88 ± 0,09	4,4	-11,96 ± 0,08	
site 758	B	1 H 4	149-150	z380		5,99	7,50	0,42	0,512159 ± 6		-9,35 ± 0,11	2,5		
site 758	A	2 H 1	11-13	z327		6,11	7,53	0,42	0,512145 ± 6		-9,62 ± 0,12	3,7	-12,18 ± 0,10	
site 758	B	1 H 5	9-11	z381		6,09	7,60	0,43	0,512192 ± 6		-8,70 ± 0,11	4,0		
site 758	A	2 H 1	22,5-23,5	z328		6,22	7,64	0,43	0,512197 ± 5		-8,61 ± 0,09	6,0	-11,85 ± 0,07	
site 758	A	2 H 1	25-27	z329		6,25	7,67	0,44	0,512216 ± 4		-8,23 ± 0,08	6,0		
site 758	A	2 H 1	31-32	z330		6,31	7,73	0,44	0,512180 ± 5		-8,93 ± 0,09	5,6		
site 758	A	2 H 1	39-41	z331		6,39	7,81	0,45	0,512190 ± 18		-8,73 ± 0,35	5,4		
site 758	A	2 H 1	84-85	z403		6,84	8,26	0,49	0,512137 ± 3		-9,77 ± 0,05	4,2	-11,88 ± 0,10	
site 758	A	2 H 1	117-119	z415		7,17	8,59	0,51	0,512151 ± 8		-9,50 ± 0,15	3,0		
site 758	A	2 H 2	29-31	z416		7,79	9,21	0,56	0,512163 ± 11		-9,27 ± 0,21	3,3		
site 758	A	2 H 2	57-58	z405		8,07	9,49	0,58	0,512143 ± 3		-9,65 ± 0,05	2,9	-11,90 ± 0,10	
site 758	A	2 H 2	130-132	z332		8,80	10,20	0,63	0,512214 ± 5		-8,28 ± 0,10	5,6	-11,70 ± 0,07	
site 758	A	2 H 2	139-141	z333		8,89	10,30	0,64	0,512206 ± 4		-8,42 ± 0,08	5,5		
site 758	A	2 H 3	23-25	z418		9,23	10,60	0,67	0,512194 ± 5		-8,66 ± 0,10	5,9		
site 758	A	2 H 3	23-25	z418		9,23	10,60	0,67	0,512207 ± 9		-8,40 ± 0,18	5,9		
site 758	A	2 H 3	60-61	z406		9,60	11,00	0,70	0,512161 ± 5		-9,30 ± 0,10	3,6		
site 758	A	2 H 3	104-105	z407		10,00	11,50	0,72	0,512193 ± 5		-8,68 ± 0,09	4,5		
site 758	A	2 H 3	117-118	z408		10,20	11,60	0,73	0,512164 ± 6		-9,25 ± 0,11	3,6		

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	2 H 3	135-136	z409	10,40	11,80	0,75	0,512189 ± 3	-8,76 ± 0,06	5,4				
site 758	A	2 H 4	10-12	z334	10,60	12,00	0,76	0,512144 ± 5	-9,63 ± 0,09	4,3	-11,70 ± 0,08			
site 758	A	2 H 4	21-23	z335	10,70	12,10	0,77	0,512141 ± 8	-9,69 ± 0,16	2,8	-11,80 ± 0,06			
site 758	A	2 H 4	71-73	z336	11,20	12,60	0,80	0,512208 ± 3	-8,38 ± 0,06	5,7	-11,70 ± 0,10			
site 758	A	2 H 4	80-82	z337	11,30	12,70	0,81	0,512182 ± 2	-8,90 ± 0,04	5,7	-11,53 ± 0,05			
site 758	A	2 H 5	17-19	z419	12,20	13,60	0,87	0,512228 ± 5	-8,00 ± 0,09	5,7				
site 758	A	2 H 5	137-138	z420	13,40	14,80	0,95	0,512174 ± 8	-9,05 ± 0,15	3,2				
site 758	A	2 H 6	137-139	z421	14,90	16,30	1,04	0,512165 ± 3	-9,22 ± 0,06	3,9				
site 758	A	2 H 5	95-97	z13	12,95		1,19	0,512180 ± 4	-8,97 ± 0,08	4,6	-12,02 ± 0,14			
site 758	A	3 H 2	7-9	z422	17,20	19,10	1,25	0,512211 ± 8	-8,32 ± 0,15	5,1				
site 758	A	3 H 3	58-60	z423	19,20	21,10	1,37	0,512175 ± 8	-9,04 ± 0,15	4,8				
site 758	A	3 H 4	53-55	z424	20,20	22,10	1,44	0,512194 ± 6	-8,66 ± 0,11	4,5	-11,36 ± 0,08			
site 758	A	3 H 4	13-15	z425	20,60	22,50	1,46	0,512125 ± 7	-10,00 ± 0,14	2,1				
site 758	A	3 H 4	82-84	z426	20,90	22,80	1,48	0,512133 ± 6	-9,85 ± 0,11	1,8				
site 758	A	3 H 4	118-120	z427	21,30	23,20	1,50	0,512177 ± 5	-9,00 ± 0,10	2,7	-11,77 ± 0,20			
site 758	A	3 H 6	27-29	z428	23,40	25,30	1,62	0,512164 ± 7	-9,24 ± 0,14	1,9				
site 758	A	3 H 6	82-84	z429	23,90	25,80	1,66	0,512164 ± 8	-9,25 ± 0,16	3,4				
site 758	A	4 H 1	11-13	z430	25,30	29,60	1,90	0,512194 ± 4	-8,67 ± 0,07	5,8				
site 758	A	4 H 1	145-147	z431	26,60	31,00	1,98	0,512157 ± 8	-9,38 ± 0,16	3,0				
site 758	A	4 H 2	47-49	z432	27,20	31,50	2,02	0,512160 ± 7	-9,33 ± 0,14	2,8	-11,77 ± 0,20			
site 758	A	4 H 3	0-2	z338	28,20	32,50	2,09	0,512154 ± 6	-9,44 ± 0,12	3,1				
site 758	A	4 H 3	13-15	z339	28,30	32,70	2,10	0,512180 ± 4	-8,94 ± 0,08	3,8	-11,77 ± 0,20			
site 758	A	4 H 3	20-22	z340	28,40	32,70	2,10	0,512178 ± 6	-8,97 ± 0,11	5,4				
site 758	A	4 H 3	30-32	z341	28,50	32,80	2,11	0,512173 ± 4	-9,08 ± 0,07	5,8				

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	4 H 3		40-42	z342	28,60	32,90	2,12	0,512128 ± 8		-9,95 ± 0,15	4,8		
site 758	A	4 H 3		50-52	z343	28,70	33,00	2,12	0,512137 ± 7		-9,78 ± 0,13	3,2		
site 758	A	4 H 3		60-62	z344	28,80	33,10	2,13	0,512126 ± 5		-9,98 ± 0,10	2,9	-11,80 ± 0,20	
site 758	A	4 H 4		110-112	z345	30,80	35,10	2,28	0,512153 ± 3		-9,46 ± 0,06	3,0	-11,80 ± 0,20	
site 758	A	4 H 4		120-122	z346	30,90	35,20	2,28	0,512136 ± 5		-9,80 ± 0,10	2,6		
site 758	A	4 H 4		140-141	z347	31,10	35,40	2,30	0,512148 ± 7		-9,55 ± 0,14	2,8		
site 758	A	4 H 5		6-8	z348	31,30	35,60	2,31	0,512143 ± 7		-9,66 ± 0,13	3,8		
site 758	A	4 H 5		10-12	z349	31,30	35,60	2,31	0,512132 ± 5		-9,87 ± 0,10	3,5		
site 758	A	4 H 5		20-22	z350	31,40	35,70	2,32	0,512120 ± 8		-10,10 ± 0,15	2,1	-11,79 ± 0,08	
site 758	A	4 H 6		63-65	z28	33,30	37,60	2,57	0,512184 ± 5		-8,86 ± 0,09	7,0		
site 758	A	5 H 3		104-106	z202	38,84		3,00	0,512170 ± 4		-9,21 ± 0,09	1,6	-11,04 ± 1,08	
site 758	A	6 H 4		106-108	z40	49,96		3,50	0,512210 ± 9		-8,41 ± 0,18	2,9		
site 758	A	7 H 2		16-18	z323	55,63		3,59	0,512190 ± 4		-8,73 ± 0,13	3,0		
site 758	A	6 H 1		118-120	z299	45,58	53,00	3,79	0,512170 ± 9		-9,13 ± 0,18	1,9	-11,33 ± 0,09	
site 758	A	6 H 2		48-50	z300	46,38	53,70	3,86	0,512180 ± 9		-8,93 ± 0,17	2,1		
site 758	A	6 H 2		63-65	z301	46,53	53,85	3,89	0,512181 ± 8		-8,92 ± 0,16	2,9		
site 758	A	6 H 2		104-106	z302	46,94	54,30	3,91	0,512161 ± 9		-9,31 ± 0,17	1,5		
site 758	A	6 H 3		148-150	z322	47,67	55,00	3,97	0,512166 ± 5		-9,21 ± 0,09	1,6		
site 758	A	6 H 3		27-29	z303	48,88	56,20	4,08	0,512171 ± 4		-9,11 ± 0,08	2,6	-11,39 ± 0,20	
site 758	A	6 H 4		124-126	z304	50,14	57,50	4,18	0,512163 ± 11		-9,26 ± 0,21	1,4		
site 758	A	6 H 6		38-40	z305	52,28	59,60	4,37	0,512171 ± 5		-9,10 ± 0,09	2,0		
site 758	A	7 H 6		24-26	z324	61,71		4,45	0,512170 ± 8		-9,13 ± 0,17	2,1		
site 758	A	6 H 7		57-59	z306	53,97	61,30	4,51	0,512166 ± 9		-9,20 ± 0,18	2,1	-10,92 ± 0,07	
site 758	A	8 H 5		28-30	z307	69,98		5,09	0,512170 ± 6		-9,10 ± 0,11	2,1		

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	8 H 3	17-19	z53	66,88		5,20	0,512180 \pm 4	-9,01	0,08	3,0	-9,91 \pm 0,17	-8,6 \pm 0,25	
site 758	A	8 H 6	98-100	z56	71,38		5,40	0,512170 \pm 4	-9,11	0,09	5,7			
site 758	A	9 H 5	91-93	z204	80,31		6,30	0,512197 \pm 5	-8,60	0,12	2,0			
site 758	A	9 H 5	91-93	z204	80,31		6,31	0,512190 \pm 7	-8,73	0,15	1,7			
site 758	A	9 H 6	110-112	z309	82,00		6,50	0,512191 \pm 8	-8,80	0,15	1,7			
site 758	A	10 H 6	143-145	z311	92,30		7,43	0,512190 \pm 8	-8,80	0,16	2,5			
site 758	A	11 H 4	63-65	z312	97,93		8,09	0,512230 \pm 7	-7,88	0,13	2,2			
site 758	A	11 H 6	50-52	z77	100,80		8,30	0,512200 \pm 5	-8,56	0,10	2,0			
site 758	A	12 X 4	60-62	z313	107,50		8,70	0,512210 \pm 6	-8,31	0,12	1,5			
site 758	A	12 X 4	109-111	z314	107,99		8,72	0,512150 \pm 7	-8,26	0,15	1,7			
site 758	A	13 X 1	91-93	z315	113,01		9,00	0,512221 \pm 8	-8,13	0,16	6,0	-10,70 \pm 0,14 -11,20 \pm 0,74	-8,3 \pm 0,20	
site 758	A	13 X 4	64-66	z89	116,82		9,80	0,512230 \pm 9	-7,95	0,20	1,9			
site 758	A	13 X 4	64-66	z89bis	116,82		9,80	0,512250 \pm 5	-7,08	0,11	2,1			
site 758	A	14 X 1	24-26	z318	121,94		10,57	0,512200 \pm 7	-8,50	0,14	1,7			
site 758	A	14 X 1	124-126	z319	122,94		11,01	0,512190 \pm 9	-8,86	0,18	1,4			
site 758	A	14 X 3	30-32	z321	125,00		11,93	0,512180 \pm 9	-9,03	0,18	1,4			
site 758	A	14 X 4	105-107	z96	127,26		13,00	0,512180 \pm 9	-9,03	0,18	2,2			
site 758	A	15 X 3	111-113	z207	135,51		15,00	0,512170 \pm 5	-9,09	0,10	3,0			
site 758	A	16 X 2	140-142	z102	143,90		18,00	0,512180 \pm 5	-8,80	0,09	3,5			
site 758	A	17 X 3	30-32	z107	154,00		19,90	0,512240 \pm 4	-7,92	0,08	3,2			
site 758	A	18 X 2	30-32	z110	162,21		20,40	0,512190 \pm 9	-8,76	0,18	2,4			
site 758	A	21 X 1	50-52	z120	189,80		23,30	0,512210 \pm 5	-8,43	0,15	2,5			
site 758	A	21 X 2	50-52	z121	191,30		23,56	0,512245 \pm	-7,66	0,10	2,8			
site 758	A	23 X 1	55-57	z128	209,25		27,60	0,512250 \pm 7	-7,59	0,14	2,5			

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
site 758	A	25 X 1	27-29	z138	228,28		30,70	0,512251 ±		-7,54	0,12	3,8		
site 758	A	25 X 3	7-9	z140	231,07		31,00	0,512260 ±	4	-7,37	0,08	3,7		
site 758	A	25 X 5	7-9	z142	231,07		31,20	0,512270 ±	7	-7,18	0,13	2,5		
site 758	A	26 X 2	60-62	z144	239,60		32,10	0,512270 ±	8	-7,12	0,16	1,9		
site 758	A	26 X 4	63-65	z146	242,84		32,80	0,512260 ±	5	-7,37	0,11	1,8		
site 758	A	28 X 1	108-110	z149	257,98		55,00	0,512200 ±	5	-8,54	0,10	7,5		
site 758	A	28 X 3	145-147	z151	261,35		55,70	0,512200 ±	5	-8,50	0,09	2,7		
site 758	A	29 X 2	125-127	z156	269,35		57,00	0,512200 ±	4	-8,52	0,17	2,1	-12,80 ± 2,00	
site 758	A	29 X 4	12-14	z158	271,22		58,00	0,512230 ±	4	-7,94	0,07	3,3		
site 758	A	30 X 1	58-60	z159	276,88		58,30	0,512190 ±	3	-8,75	0,22	1,2		
site 758	A	30 X 2	58-60	z160	278,38		58,60	0,512200 ±	6	-8,56	0,12	2,1		
site 758	A	31 X 4	64-66	z166	291,04		61,90	0,512190 ±	6	-8,66	0,12	1,5		
site 758	A	32 X 1	110-112	z168	296,70		68,00	0,512051 ±	4	-11,45	0,09	3,1	-15,50 ± 0,18	
site 758	A	32 X 3	111-113	z170	299,71		68,90	0,512090 ±	4	-10,63	0,08	4,4	-14,10 ± 0,56	-10,54 ± 0,15
site 758	A	32 X 6	62-64	z173	303,72		71,20	0,512120 ±	5	-10,07	0,11	2,3		
site 758	A	33 X 3	107-109	z175	309,37		72,20	0,512130 ±	6	-9,91	0,12	2,5		
site 758	A	33 X 3	107-109	z175	309,37		72,20	0,512120 ±	6	-10,14	0,10	2,8	-13,60 ± 0,30	
Site 757	B	1 H 1	70-72	y1	0,01		0,000	0,512323 ±	10	-6,14 ±	0,20	3,7	-11,60 ± 0,60	
Site 757	B	1 H 1	4-7	y201	0,04		0,002	0,512319 ±	4	-6,22 ±	0,08	2,5		
Site 757	B	1 H 1	49-51	y203	0,25		0,010	0,512297 ±	7	-6,65 ±	0,13	2,0		
Site 757	B	1 H 1	96-98	y207	0,45		0,018	0,512342 ±	5	-5,77 ±	0,09	1,8		
Site 757	B	1 H 1	86-88	y208	0,50		0,02	0,512329 ±	4	-6,02 ±	0,08	2,7		
Site 757	B	1 H 1	60-61	y210	0,60		0,04	0,512332 ±	4	-5,96 ±	0,07	3,6		

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 757	B	1 H 1		70-71	y212	0,70		0,06	$0,512321 \pm 4$		$-6,19 \pm 0,08$	2,9		
Site 757	B	1 H 1		90-91	y216	0,90		0,10	$0,512337 \pm 4$		$-5,87 \pm 0,08$	2,8		
Site 757	B	1 H 1		99-101	y202	0,99		0,12	$0,512343 \pm 4$		$-5,76 \pm 0,07$	3,0		
Site 757	B	1 H 1		100-101	y218	1,00		0,13	$0,512353 \pm 4$		$-5,56 \pm 0,08$	3,7		
Site 757	B	1 H 1		105-106	y223	1,25		0,17	$0,512306 \pm 4$		$-6,47 \pm 0,07$	3,3		
Site 757	B	1 H 2		15-16	y226	1,48		0,21	$0,512314 \pm 5$		$-6,33 \pm 0,10$	1,9		
Site 757	B	1 H 2		30-31	y229	1,63		0,23	$0,512317 \pm 6$		$-6,26 \pm 0,11$	2,2		
Site 757	B	1 H 2		35-36	y230	1,68		0,24	$0,512320 \pm 5$		$-6,20 \pm 0,10$	2,6		
Site 757	B	1 H 2		49-51	y203	1,82		0,26	$0,512329 \pm 4$		$-6,03 \pm 0,08$	3,0		
Site 757	B	1 H 2		5-56	y234	1,88		0,27	$0,512324 \pm 4$		$-6,12 \pm 0,08$	2,4		
Site 757	B	1 H 2		70-71	y237	2,03		0,29	$0,512300 \pm 6$		$-6,60 \pm 0,12$	1,8		
Site 757	B	1 H 2		80-81	y239	2,13		0,29	$0,512312 \pm 6$		$-6,35 \pm 0,11$	1,6		
Site 757	B	1 H 2		90-91	y241	2,23		0,31	$0,512305 \pm 10$		$-6,49 \pm 0,20$	1,5		
Site 757	B	1 H 2		49-51	y204	2,34		0,33	$0,512343 \pm 5$		$-5,76 \pm 0,10$	1,3		
Site 757	B	1 H 2		110-111	y245	2,43		0,34	$0,512346 \pm 8$		$-5,69 \pm 0,15$	1,2		
Site 757	B	1 H 1		10-12	y2	2,93		1,56	$0,512295 \pm 6$		$-6,70 \pm 0,12$	2,7		
Site 757	B	1 H 3		23-25	y205	3,06		1,63	$0,512319 \pm 7$		$-6,23 \pm 0,14$	1,4		
Site 757	B	2 H 1		107-109	y3	5,57		1,82	$0,512343 \pm 6$		$-5,75 \pm 0,11$	1,2		
Site 757	B	2 H 3		16-18	y4	7,66		1,91	$0,512336 \pm 7$		$-5,90 \pm 0,13$	2,5		
Site 757	B	2 H 5		15-17	y5	10,65		2,04	$0,512305 \pm 15$		$-6,50 \pm 0,30$	1,9		
Site 757	B	2 H 6		51-53	y206	12,51		2,09	$0,512338 \pm 4$		$-5,85 \pm 0,08$	2,0		
Site 757	B	3 H 1		50-52	y7	14,50		2,30	$0,512341 \pm 6$		$-5,80 \pm 0,12$	1,5		
Site 757	B	3 H 5		53-55	y9	20,53		2,90	$0,512365 \pm 5$		$-5,33 \pm 0,10$	2,1		
Site 757	B	3 H 6		96-98	y207	22,46		3,10	$0,512375 \pm 5$		$-5,14 \pm 0,10$	1,6		

Site	hole	core	type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	ϵ Nd $\pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	ϵ Nd $\pm 2\sigma$ détritique	ϵ Nd $\pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 757	B	4	H 3		24-26	y12	26,86		3,60	$0,512383 \pm 6$		$-4,98 \pm 0,12$	1,3	$-15,35 \pm 0,20$	$-6,1 \pm 0,05$
Site 757	B	4	H 3		86-88	y208	27,46		3,65	$0,512402 \pm 6$		$-4,60 \pm 0,12$	1,2		
Site 757	B	4	H 5		108-110	y13	30,66		4,00	$0,512396 \pm 8$		$-4,73 \pm 0,15$	1,8		
Site 757	B	5	H 1		135-137	y14	34,59		4,40	$0,512384 \pm 9$		$-4,95 \pm 0,17$	0,8		
Site 757	B	6	H 1		16-18	y17	42,98		5,30	$0,512371 \pm 6$		$-5,20 \pm 0,11$	0,9		
Site 757	B	7	H 3		94-96	y22	56,44		6,93	$0,512371 \pm 8$		$-5,20 \pm 0,16$	1,1		
Site 757	B	8	H 1		51-53	y24	62,71		7,91	$0,512363 \pm 8$		$-5,36 \pm 0,16$	1,4		
Site 757	B	8	H 5		19-21	y26	68,93		8,06	$0,512382 \pm 9$		$-5,00 \pm 0,18$	2,6		
Site 757	B	8	H 7		4-6	y27	71,27		9,10	$0,512402 \pm 8$		$-4,60 \pm 0,15$	4,3		
Site 757	B	9	H 3		100-102	y29 bis	75,80		10,30	$0,512326 \pm 6$		$-6,09 \pm 0,12$	2,2		
Site 757	B	9	H 3		100-102	y29	75,80		10,30	$0,512336 \pm 4$		$-5,90 \pm 0,07$	1,9		
Site 757	B	9	H 7		5-7	y31	80,85		10,70	$0,512314 \pm 18$		$-6,33 \pm 0,36$	2,0		
Site 757	B	10	H 1		16-18	y32	81,66		11,40	$0,512286 \pm 4$		$-6,86 \pm 0,08$	4,8		
Site 757	B	10	H 1		92-94	y33	82,42		12,00	$0,512283 \pm 4$		$-6,93 \pm 0,08$	2,7		
Site 757	B	10	H 1		138-140	y34	82,88		12,40	$0,512264 \pm 4$		$-7,30 \pm 0,08$	2,4		
Site 757	B	10	H 2		19-21	y35B	83,19		12,70	$0,512245 \pm 3$		$-7,67 \pm 0,15$	2,3		
Site 757	B	10	H 3		101-103	y38B	85,51		14,10	$0,512243 \pm 3$		$-7,70 \pm 0,05$	2,5		
Site 757	B	10	H 4		103-105	y40	87,03		14,60	$0,512238 \pm 5$		$-7,80 \pm 0,10$	2,9		
Site 757	B	10	H 6		18-20	y43	89,18		15,20	$0,512243 \pm 6$		$-7,71 \pm 0,12$	2,8		
Site 757	B	11	H 2		13-15	y46	92,83		16,40	$0,512241 \pm 9$		$-7,75 \pm 0,17$	2,3		
Site 757	B	11	H 2		84-86	y47	93,50		17,50	$0,512238 \pm 3$		$-7,80 \pm 0,06$	5,8		
Site 757	B	11	H 3		92-94	y49	95,12		20,50	$0,512301 \pm 5$		$-6,58 \pm 0,10$	2,6		
Site 757	B	11	H 4		107-109	y51	96,77		20,90	$0,512238 \pm 4$		$-7,80 \pm 0,07$	3,7		
Site 757	B	11	H 6		13-15	y54	98,83		21,40	$0,512248 \pm 8$		$-7,60 \pm 0,15$	1,5		

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 757	B	11 H 7		8-10	y56	100,31		21,70	$0,512289 \pm 6$		$-6,80 \pm 0,12$	1,9		
Site 757	B	11 H 7		8-10	y56 bis	100,31		21,70	$0,512295 \pm 7$		$-6,70 \pm 0,13$	1,7		
Site 757	B	12 H 2		9-11	y59	102,39		24,50	$0,512254 \pm 10$		$-7,50 \pm 0,20$	1,8		
Site 757	B	12 H 4		107-109	y64	106,37		29,60	$0,512279 \pm 8$		$-7,00 \pm 0,15$	1,8		
Site 757	B	12 H 6		111-113	y68	109,43		31,90	$0,512299 \pm 10$		$-6,62 \pm 0,20$	1,7		
Site 757	B	12 H 7		5-7	y69	109,85		32,30	$0,512274 \pm 6$		$-7,11 \pm 0,12$	1,7		
Site 757	B	13 H 1		41-43	y70	110,91		32,90	$0,512348 \pm 6$		$-5,65 \pm 0,12$	1,6		
Site 757	B	13 H 1		41-43	y70	110,91		32,90	$0,512342 \pm 15$		$-5,78 \pm 0,30$	1,7		
Site 757	B	13 H 1		92-94	y71	111,42		33,10	$0,512276 \pm 9$		$-7,06 \pm 0,18$	4,2	$-10,98 \pm 0,40$	
Site 757	B	13 H 4		51-53	y74	115,21		33,50	$0,512256 \pm 21$		$-7,46 \pm 0,40$	1,3		
Site 757	B	14 H 2		61-63	y79	122,21		36,00	$0,512248 \pm 6$		$-7,60 \pm 0,12$	1,3		
Site 757	B	14 H 4		53-55	y81	125,13		36,90	$0,512266 \pm 7$		$-7,26 \pm 0,13$	1,6		
Site 757	B	15 H 1		86-88	y85	130,63		38,70	$0,512252 \pm 8$		$-7,53 \pm 0,16$	1,0		
Site 757	B	15 H 2		61-63	y86	131,91		39,10	$0,512196 \pm 15$		$-8,63 \pm 0,30$	1,1		
Site 757	B	15 H 6		64-66	y90	137,94		40,50	$0,512229 \pm 10$		$-7,98 \pm 0,20$	3,8	$-15,40 \pm 0,60$	
Site 757	B	16 H 6		9-11	y97	147,09		42,50	$0,512238 \pm 12$		$-7,80 \pm 0,23$	2,0		
Site 757	B	17 H 3		37-39	y100	152,47		43,80	$0,512216 \pm 5$		$-8,23 \pm 0,10$	1,7		
Site 757	B	19 H 1		39-41	y113	168,87		47,50	$0,512177 \pm 15$		$-9,00 \pm 0,30$	1,4		
Site 757	B	20 X 4		53-55	y120	179,73		49,90	$0,512192 \pm 15$		$-8,70 \pm 0,29$	1,7		
Site 757	B	21 X 1		56-58	y124	183,28		50,80	$0,512151 \pm 8$		$-9,50 \pm 0,15$	1,2		
Site 757	B	21 X 3		54-56	y126	186,23		51,20	$0,512163 \pm 4$		$-9,27 \pm 0,08$	1,1		
Site 757	B	21 X 3		54-56	y126bis	186,24		51,20	$0,512168 \pm 7$		$-9,17 \pm 0,13$	1,4	$-12,71 \pm 0,50$	
Site 757	B	22 X 1		90-92	y131	193,32		51,90	$0,512210 \pm 6$		$-8,34 \pm 0,12$	1,3		
Site 757	B	22 X 5		15-17	y135	198,55		52,40	$0,512218 \pm 9$		$-8,20 \pm 0,17$	1,8		

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 761	B	1 H 1	7-9	u1	0,07		0,000	$0,512241 \pm 4$	$-7,74 \pm 0,08$	2,4				
Site 761	B	1 H 1	7-9	u1 bis	0,07		0,000	$0,512305 \pm 10$	$-6,50 \pm 0,19$	4,0				
Site 761	B	1 H 1	22-24	u2	0,22		0,010	$0,512336 \pm 5$	$-5,90 \pm 0,10$	5,5				
Site 761	B	1 H 3	65-67	u3	3,65		0,22	$0,512327 \pm 6$	$-6,07 \pm 0,11$	2,9				
Site 761	B	2 H 4	80-82	u5	9,50		0,57	$0,512312 \pm 15$	$-6,35 \pm 0,30$	2,2				
Site 761	B	3 H 3	51-53	u9	17,21		1,03	$0,512289 \pm 8$	$-6,80 \pm 0,15$	1,9				
Site 761	B	3 H 4	69-71	u11	18,89		1,13	$0,512322 \pm 3$	$-6,16 \pm 0,06$	2,2				
Site 761	B	3 H 5	79-81	u13	20,49		1,23	$0,512336 \pm 8$	$-5,89 \pm 0,16$	2,1				
Site 761	B	4 H 5	104-106	u19	30,24		1,81	$0,512256 \pm 15$	$-7,46 \pm 0,30$	0,6				
Site 761	B	5 H 1	80-82	u21	33,50		2,01	$0,512268 \pm 5$	$-7,22 \pm 0,10$	1,8				
Site 761	B	5 H 3	80-82	u23	36,50		3,40	$0,512300 \pm 21$	$-6,60 \pm 0,40$	1,3				
Site 761	B	5 H 4	85-87	u24	38,05		4,40	$0,512301 \pm 10$	$-6,58 \pm 0,20$	1,4				
Site 761	B	5 H 6	86-88	u26	41,06		6,40	$0,512259 \pm 10$	$-7,39 \pm 0,19$	1,3				
Site 761	B	6 H 1	36-38	u28	42,56		7,40	$0,512268 \pm 9$	$-7,22 \pm 0,17$	1,7				
Site 761	B	6 H 2	75-77	u29	44,45		8,60	$0,512321 \pm 13$	$-6,18 \pm 0,25$	1,1				
Site 761	B	6 H 4	74-76	u31	47,44		10,60	$0,512328 \pm 4$	$-6,04 \pm 0,07$	4,1				
Site 761	B	6 H 5	90-91	u32	49,10		11,70	$0,512272 \pm 10$	$-7,13 \pm 0,20$	2,2				
Site 761	B	7 H 2	94-96	u36	54,14		15,00	$0,512305 \pm 6$	$-6,49 \pm 0,12$	1,1				
Site 761	B	7 H 5	51-53	u39	58,21		17,70	$0,512313 \pm 12$	$-6,34 \pm 0,23$	1,5				
Site 761	B	7 H 6	87-89	u40	60,07		18,90	$0,512289 \pm 5$	$-6,80 \pm 0,10$	1,0				
Site 761	B	8 H 1	47-49	u42	61,67		20,00	$0,512329 \pm 11$	$-6,02 \pm 0,21$	1,1				

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 807	A	1 H 5	70-72	v1	6,70		0,30	0,512490 ± 10	-2,74 ± 0,20	1,4				
Site 807	A	4 H 1	90-92	v5	27,30		1,40	0,512500 ± 10	-2,70 ± 0,20	0,9				
Site 807	A	9 H 2	126-128	v11	76,66		3,10	0,512540 ± 20	-1,90 ± 0,39	0,9				
Site 807	A	14 H 3	38-40	v16	124,78		4,50	0,512480 ± 13	-3,16 ± 0,25	0,7				
Site 807	A	20 H 2	85-87	v22	180,75		6,10	0,512480 ± 14	-3,07 ± 0,27	1,0				
Site 807	A	27 X 2	75-77	v29	247,15		8,00	0,512450 ± 13	-3,75 ± 0,25	1,3				
Site 807	A	34 X 2	108-110	v36	314,58		11,00	0,512460 ± 9	-3,40 ± 0,17	1,6				
Site 807	A	45 X 3	46-48	v47	421,76		17,00	0,512410 ± 8	-4,49 ± 0,15	1,3				
Site 807	A	58 X 2	29-31	v60	545,19		22,20	0,512410 ± 10	-4,50 ± 0,20	1,7				
Site 807	A	63 X 4	56-58	v65	596,66		24,40	0,512390 ± 4	-4,84 ± 0,07	1,7				
Site 707	C	1 H 2	24-26	t1	1,74		0,30	0,512310 ± 8	-6,50 ± 0,15	1,5				
Site 707	C	1 H 3	22-24	t2	3,22		0,60	0,512340 ± 5	-6,39 ± 0,09	1,3				
Site 707	C	1 H 4	23-25	t3	4,73		0,90	0,512320 ± 5	-6,12 ± 0,10	2,1				
Site 707	C	1 H 4	23-25	t4	6,03		1,10	0,512340 ± 11	-5,86 ± 0,21	1,0				
Site 707	C	2 H 2	136-138	t5	9,46		1,51	0,512320 ± 12	-6,26 ± 0,23	1,3				
Site 707	C	2 H 3	10-12	t6	9,67		1,54	0,512240 ± 31	-7,78 ± 0,60	1,1				
Site 707	C	2 H 4	37-39	t7	11,39		1,80	0,512300 ± 8	-6,56 ± 0,15	1,6				
Site 707	C	2 H 6	119-121	t9	15,29		2,20	0,512330 ± 10	-6,04 ± 0,19	0,8				
Site 707	C	3 H 2	89-91	t10	18,59		2,70	0,512350 ± 7	-5,60 ± 0,13	1,4				
Site 707	C	3 H 4	137-139	t12	22,07		3,10	0,512380 ± 3	-5,10 ± 0,06	1,3				
Site 707	C	4 H 2	54-56	t13	22,09		3,70	0,512360 ± 10	-5,50 ± 0,20	0,8				
Site 707	C	4 H 5	23-25	t15	32,00		3,90	0,512420 ± 11	-4,31 ± 0,21	1,5				

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 707	C	5 H 1	83-85	t16	36,33		4,20	0,512390 ± 10	-4,81 ± 0,19	0,7				
Site 707	C	5 H 5	59-61	t18	42,09		4,60	0,512400 ± 20	-4,71 ± 0,39	0,7				
Site 707	C	7 H 2	86-88	t21	51,08		5,60	0,512370 ± 8	-5,24 ± 0,16	0,8				
Site 707	C	8 H 5	85-87	t24	71,15		6,60	0,512374 ± 15	-5,15 ± 0,30	0,8				
Site 707	C	10 H 2	36-38	t27	85,48		7,50	0,512370 ± 10	-5,24 ± 0,20	0,9				
Site 707	C	11 H 1	62-64	t29	93,82		8,10	0,512356 ± 14	-5,51 ± 0,27	1,0				
Site 707	C	12 H 1	54-56	t30	103,36		8,90	0,512390 ± 19	-4,94 ± 0,37	1,1				
Site 707	C	12 H 4	88-90	t33	108,18		9,60	0,512400 ± 10	-4,70 ± 0,20	1,1			-4,9 ± 0,20	
Site 707	C	12 H 6	55-57	t35	110,85		10,10	0,512380 ± 8	-5,08 ± 0,15	1,2				
Site 707	C	13 H 2	85-87	t37	114,75		11,20	0,512360 ± 5	-5,43 ± 0,10	1,8				
Site 707	C	13 H 4	82-84	t39	117,72		12,00	0,512290 ± 6	-6,80 ± 0,12	3,0			-6,9 ± 0,12	
Site 707	C	13 H 5	43-45	t40	118,83		12,30	0,512280 ± 6	-7,06 ± 0,12	1,2				
Site 707	C	14 H 3	52-54	t43	125,52		13,90	0,512250 ± 5	-7,55 ± 0,09	3,2				
Site 707	C	14 H 4	55-57	t44	127,05		14,70	0,512290 ± 1	-6,77 ± 0,01	3,3				
Site 707	C	14 H 4	55-57	t44bis	127,05		14,70	0,512280 ± 8	-6,60 ± 0,16	2,2				
Site 707	C	14 H 5	29-31	t45	128,29		15,10	0,512254 ± 7	-7,50 ± 0,13	3,2				
Site 707	C	15 H 5	58-60	t50	138,18		17,90	0,512310 ± 13	-6,40 ± 0,26	1,0				
Site 707	C	16 H 4	44-46	t55	146,24		20,20	0,512310 ± 10	-6,30 ± 0,20	0,2				
Site 707	C	16 H 5	58-60	t56	147,88		20,70	0,512350 ± 5	-5,30 ± 0,10	2,0				
Site 707	C	16 H 7	58-60	t58	150,88		21,50	0,512360 ± 5	-5,51 ± 0,10	2,3				
Site 707	C	3 R 1	4-6	t59	193,24		24,70	0,123010 ± 19	-6,50 ± 0,37	0,8				
Site 707	C	5 R 1	31-33	t62	213,14		27,20	0,512320 ± 8	-6,24 ± 0,16	1,2				
Site 707	C	6 R 2	2-4	t63	224,02		38,70	0,512300 ± 11	-6,62 ± 0,21	1,0				
Site 707	C	8 R 1	32-34	t67	242,12		41,20	0,512327 ± 9	-6,06 ± 0,17	1,2				

Site	hole	core type	section	interval (cm)	N°Labo	mbsf (m)	mcd (m)	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 2σ	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ eau de mer	concentration (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ détritique	$\epsilon_{\text{Nd}} \pm 2\sigma$ hh-eau de mer
Site 707	C	10 R 3	108-110	t71	265,08		44,70	$0,512290 \pm 10$	$-6,85 \pm 0,19$	1,2			
Site 707	C	11 R 1	64-66	t72	271,22		47,00	$0,512300 \pm 15$	$-6,60 \pm 0,30$	1,9			
Site 707	C	13 R 1	50-52	t73	290,31		52,00	$0,512610 \pm 15$	$-0,47 \pm 0,30$	6,0			
Site 707	C	13 R 1	50-52	t73bis	290,31		52,00	$0,512590 \pm 10$	$-0,94 \pm 0,20$	6,3			
Site 707	C	15 R 1	63-65	t74	309,53		55,10	$0,512260 \pm 14$	$-7,95 \pm 0,28$	1,0			
Site 707	C	16 R 2	9-11	t77	319,79		56,80	$0,512240 \pm 8$	$-7,80 \pm 0,16$	1,1			
Site 707	C	21 R 1	38-40	t80	366,38		61,80	$0,512420 \pm 8$	$-4,30 \pm 0,15$	1,6			

Tableau 2

N° Labo	$\epsilon_{Nd} \pm 2\sigma$ 0,1 N	$\epsilon_{Nd} \pm 2\sigma$ 1 N	% CaCO ₃	Age (Ma)
Z211	-8,30 \pm 0,15	-8,30 \pm 0,12	57	0,035
Z213	-8,80 \pm 0,16	-8,90 \pm 0,11	51	0,13
Z379	-9,60 \pm 0,10	-9,73 \pm 0,20	59	0,41
Z120	-8,50 \pm 0,20	-8,40 \pm 0,10	84	23,3
Z170	-10,80 \pm 0,15	-10,70 \pm 0,10	80	68,9

Tableau 3

N° Labo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2 σ
T3	0,709130 \pm 10
T29	0,708923 \pm 8
T35	0,708885 \pm 18
T43	0,708771 \pm 12
T56	0,708096 \pm 8
T37	0,708879 \pm 10
T39	0,708859 \pm 12
T40	0,708840 \pm 12
Y4	0,709118 \pm 14
Y13	0,709028 \pm 16
Y32	0,708826 \pm 12
Y34	0,708809 \pm 18
Y38	0,708801 \pm 12
Y4	0,709118 \pm 14
Y46	0,708549 \pm 7

Annexe B

Article 3:

Carter-Stiglitz, B., Banerjee, S.K., Gurlan, A. and Oches, E., 2006. A multi-proxy study of Argentina loess: Marine oxygen isotope stage 4 and 5 environmental record from pedogenic hematite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 239(1-2): 45-62.

A multi-proxy study of Argentina loess: Marine oxygen isotope stage 4 and 5 environmental record from pedogenic hematite

Brian Carter-Stiglitz ^{a,*}, Subir K. Banerjee ^a, Alexandra Gourlan ^b, Eric Oches ^c

^a *Institute for Rock Magnetism, Newton Horace Winchell School of Earth Sciences, University of Minnesota, Minneapolis, 55455, USA*

^b *Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, 75252 Paris cedex 05, France*

^c *Department of Geology, University of South Florida, Tampa 33620, USA*

Received 15 July 2005; received in revised form 1 December 2005; accepted 7 January 2006

Abstract

A 12 m loess–paleosol section (La Angostura) from Tafi del Valle, Tucumán, Argentina was studied using rock magnetic measurements, geochemistry, Mössbauer effect, particle size and Nd isotopes in order to elucidate changes in paleoenvironment at the site. Combining the results of these experiments allowed us to separate the effects of the two major controls (parent material and pedogenesis) on the measured parameters. Two behavior regimes were identified in the sediment: 1) in the lower half of the section pedogenic processes, though weak, dominate the variation of the sediment's physical properties, and 2) for the upper half of the section subtle changes in parent material control the majority of the measured parameters, even those typically controlled by pedogenesis, e.g., clay fraction. Applying rock magnetic, Mössbauer, and bulk geochemistry measurements in concert we calculated an iron budget for the loess. ~80% of the iron in the sediment is in paramagnetic minerals; ~20% of the iron is in hematite (~1.6% of the sediment's mass), and << 1% of the total iron is present as magnetite/maghemite (~0.1% of the sediment's total mass). Neither the pedogenic formation nor the depletion of ferrimagnetic material with increasing pedogenesis was consistently observed in this sediment. Throughout the entire section the concentration of hematite is argued to be sensitive to in situ alteration, and it is further surmised to be sensitive to the available moisture at the site. Finally we present a curiosity: within the error of our chronology, the concentration of hematite seems to correlate with the coeval climate record from Antarctica (Vostok). It is possible that the sedimentary–magnetic record from La Angostura is a proxy for the strength of the South American summer monsoon.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Environmental magnetism; Rock magnetism; Hematite; Nd isotopes; Argentina; Loess

1. Introduction

Loess deposits—which cover ~10% of the earth's surface—have provided some of the longest and most complete records of continental climate to date (Heller

and Evans, 1995). The Chinese loess is, by far, the most celebrated and well studied example. Heller and Liu (1982) provided the first convincing paleomagnetic stratigraphy for the Chinese loess, establishing its potential as an archive of 2.6 million years of climatic change. Although questions still remain concerning some details of the stratigraphy (see Evans and Heller (2003)), their original chronologic framework stands,

* Corresponding author. Tel.: +1 612 625 9985.

E-mail address: cart0196@umn.edu (B. Carter-Stiglitz).

and has been (for the youngest sediment) cross validated with luminescence age estimates (Lu et al., 1987; Forman, 1991). With an established chronology, it became clear that the variations in magnetic susceptibility (high values being associated with paleosols) strongly correlated with oxygen isotope data from ocean sediments (Heller and Liu, 1984; Liu et al., 1985; Kukla et al., 1988; Kukla and An, 1989). Initially the correlation was explained by higher concentrations of detrital ferrimagnetic material in paleosols (Heller and Liu, 1986; Kukla and An, 1989). Soon after the suggestion of these initial models it became clear that the magnetic enhancement was due to the pedogenic formation of ferrimagnetic material, especially ultra-fine (<30 nm) particles (Zhou et al., 1990; Maher and Thompson, 1991; Banerjee et al., 1993; Verosub et al., 1993; Hunt et al., 1995a). The pedogenic model is currently well accepted. Although the process which leads to the formation of this pedogenic magnetite/maghemite is not completely understood, the process is probably mediated by iron reducing bacteria (Dearing et al., 2001).

It is important to realize that the success of magnetic studies on the Chinese loess has largely been built on the characterization of the easily measured ferrimagnetic minerals (magnetite and maghemite), while other iron oxides have largely been ignored. Indeed, a consensus concerning the complete iron-mineralogy budget of the Chinese loess has not emerged. Consider hematite, the most abundant iron oxide in the Chinese loess (Eyre and Dickson, 1995; Fine et al., 1995; Hunt et al., 1995a). Based on rock magnetic measurements it was concluded that hematite is present in equal amounts in paleosol and loess (Evans and Heller, 2001; Evans and Rokosh, 2000) or even in lower amounts in paleosols (Maher and Thompson, 1991). Contrarily, an enhancement of hematite in paleosols has been observed (Eyre and Dickson, 1995; Fine et al., 1995; Hunt et al., 1995b; Ji et al., 2001). Fine et al. (1995) used a combination of rock magnetic measurements and citrate–bicarbonate–dithionite chemical treatments to calculate a complete iron budget for the Chinese loess, and suggested that hematite is nearly twice as important in paleosols as it is in loess. Ji et al. (2001) noticed that hematite concentration (as quantified by spectrophotometry) roughly correlated with magnetic susceptibility, but tended to rise before and fall after the susceptibility had changed. They suggested that the pedogenic formation of hematite and maghemite/magnetite differ—maghemite/magnetite being favored by alternating periods of sustained wetness and dryness, whereas hematite is favored in a weak monsoonal climate (precipita-

tion > ~300 mm/yr) when short periods of wetness alternate with long warm/dry periods (Schwertmann, 1988; Maher, 1998).

In contrast to the Chinese loess, studies of Alaskan and Siberian loess have found that paleosols correspond to low values of magnetic susceptibility, i.e. the paleosols seem to be magnetically depleted (Begét et al., 1990; Chlachula et al., 1998; Vlag et al., 1999; Begét, 2001; Matasova et al., 2001). The cause of this relationship is not clear (Begét et al., 1990; Liu et al., 1999).

The most basic questions, at least in terms of environmental magnetism, that have been convincingly addressed for the Chinese loess (and to a lesser degree the Alaskan loess)—e.g., “Is the correlation between the magnetism of the loess and other climate proxies meaningful”, and “Is the magnetic material enhanced in paleosols allochthonous or autochthonous”—are just beginning to be posed and addressed for the Argentine loess. Indeed, it is not even clear if there is a consistent relation between the ferrimagnetic minerals and paleosol stratigraphy in the Argentine loess.

Much of Argentina is blanketed in loess and loessoid sediments. Fig. 1 shows the distribution of loess and loessoid sediment as mapped by Terrugi (1957). Some modifications to this distribution have been suggested; the most drastic being the suggestion that a significant portion of the loess/loessoid material reported by Terrugi (1957) is actually aeolian sand (Iriondo, 1990, 1997, 1999), and also a much more limited distribution for loess from the last glaciation. In fact, Iriondo (2002) states that the Terrugi (1957) “...did not pretend to publish a detailed map, but only a sketchy illustration”. Sayago et al. (2001) suggested a distribution that is a slightly modified version of that proposed by Terrugi (1957). The reader is directed to Zárate (2003) for a complete review of this problem.

Since the distribution of the Argentina loess remains debated, it is hardly surprising that the literature provides multiple viewpoints as to the source area(s) for the loess. Based on a characterization of the mineral assemblages in the loess, Terrugi (1957) suggested that the source area is dominated by pyroclastics and basalts; the most obvious candidates being the Andes Cordillera and/or Patagonia. For the southernmost Pampa loess, Iriondo (1990) suggested that the ultimate source is the glaciated valleys of the Andes Cordillera but that the material undergoes an initial stage of fluvial transport from north to south by the Salado–Desaguadero–Curacó fluvial system which extends from 28° to 38° S. After the fluvial transport Iriondo (1990) argues that the loess is deflated and transported by southerly/SSW

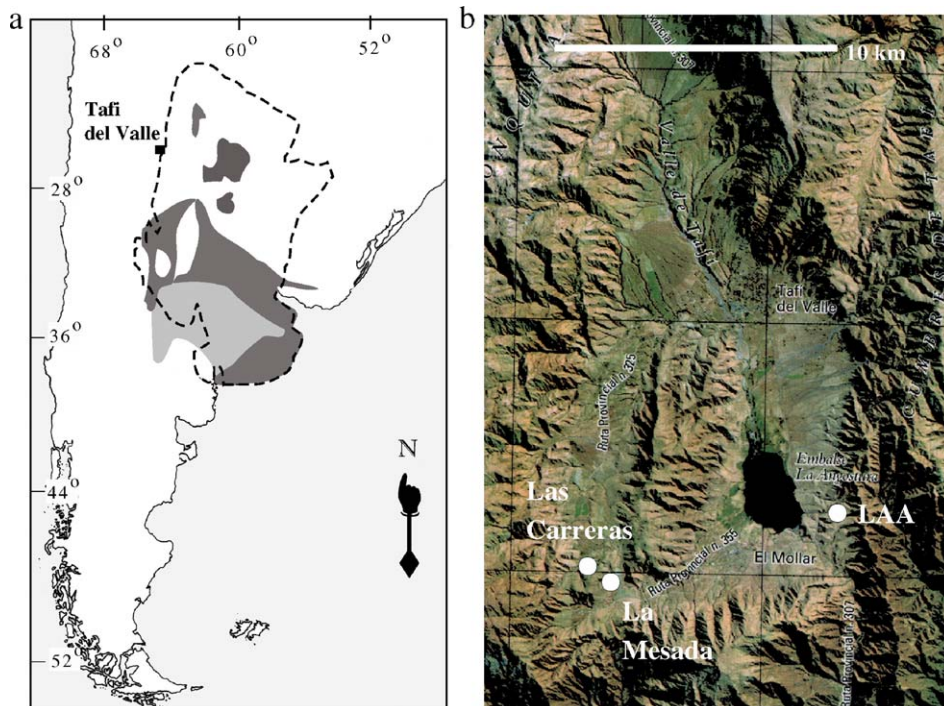


Fig. 1. a) Map showing approximate distribution of loess in Argentina. The dashed line indicates the distribution of loess and loessoid deposits as mapped by [Terrugi \(1957\)](#). The dark gray and light gray areas are loess and aeolian sands, respectively, as mapped by [Krohling \(1999\)](#). b) Tafi del Valle with the locations of LAA, La Mesada, and Las Carreras indicated.

winds. A more complicated model has emerged for the loess further north. Various studies have suggested that the northern Pampa and Chaco sediment have been derived from three separate provenances: Andes Cordillera, Sierras Pampeanas and the Paraná River basin ([Krohling, 1999](#); [Morrás, 1999](#); [Blasi et al., 2001](#)). [Sayago \(1995\)](#) advocated a single Andean/Patagonian source to the south of the Pampean loess, and transport by the southerlies.

Recent Sr and Nd isotope data seem to have limited the spectrum of possible models. [Smith et al. \(2003\)](#) ruled out a single Andean/Patagonian and instead suggest multiple source areas. Moreover, referring to a correlation between the latitudinal variation of ϵ_{Nd} in loess and Andean volcanic rocks, [Smith et al. \(2003\)](#) proposed direct west to east transport, be it aeolian, or a combination of fluvial and aeolian transport. The modern prevailing winds, for 27° to 37° S, are not westerly, and thus a change in prevailing wind direction is necessary to explain the eastward transport of the loess. To explain this, [Smith et al. \(2003\)](#) appeal to a northward movement in the Polar Front, leading to an increase in intensity and frequency of westerly winds further to the north. (Westerly winds are present in the modern weather patterns of Patagonia.) The northern-

most site of their study (28.70° S), however, seems to have its source area to the northwest rather than directly to the west. [Smith et al. \(2003\)](#) suggest that the modern north-westerly winds which blow down slope from the Altiplano would have been augmented during glacial stages by katabatic winds generated by mountain glaciers. In combination with the subtropical jetstream, these winds were thus surmised to transport the loess from its provenance of Paleozoic gneisses and granitoids onto the Chaco Plains.

Despite its large areal extent, most of the Argentine loess sections described to date are thin and likely contain numerous unconformities ([Orgeira et al., 1998](#); [Krohling, 1999](#); [Tonni et al., 1999](#); [Zárate et al., 2002](#)). Moreover, our recent field observations of loess near Buenos Aires suggest that a single welded paleosol complex can encompass several separate periods of intense pedogenesis; a similar multistage pedogenic model was suggested by [Zárate et al. \(2002\)](#) for a 10 m section near Buenos Aires.

An altogether different situation arises for the loess found in Tafi del Valle (1800m asl). Tafi del Valle is a small inter-montane valley in the easternmost pre-Andes ranges; just 20km to the east is the Gran Chaco Plain at 200m asl. The isotope studies mentioned above suggest

a source area to the north-west, the Chilean Andes, for a site to the south east of Tafi del Valle. If correct, the source rocks for the loess in Tafi del Valle are almost certainly the same. Although the ultimate source material may lie deep in the Chilean Andes, the possibility of a very local source for the silt itself should be considered. For example, sedimentation sans loess in the valley directly to the north is dominated by a high energy braided river draining the high Andes, and could be an important source of silt.

Undisturbed loess in the valley is limited, generally restricted to mesa-like erosional relics on the valley floor. Such was the setting for the section studied by Sayago et al. (2001), La Mesada—radiocarbon dating of alkali-extract of organic material suggested that 37m of sediment was deposited in just 10 ky. Moreover some 20 paleosols were identified, suggesting not only an abruptly changing climate, but also an amazingly quick pedogenic response. The section has since been redated by optically stimulated luminescence (OSL). The new results suggest ages much older than those in Sayago et al. (2001), and much lower sedimentation rates (Kemp et al., 2003, 2004). Kemp et al. (2003) also studied the micromorphologic features of a sequence of two paleosols from La Mesada, obtaining details concerning the stages of pedogenesis. The use of micromorphological techniques allowed the deconvolution of the complex pedogenic history of the lowest portion of the La Mesada section. The OSL age estimates (measured on fine-grained quartz) ($\geq \sim 150$ kya) of Kemp et al. (2003) are, however, near or past the maximum age limit of the technique and should probably be taken as minimum age estimates. A more exact chronology is provided by the paleomagnetic stratigraphy established for the Las Carreras section (Schellenberger et al., 2003). Schellenberger et al. (2003) were able to identify the Matuyama–Brunhes boundary as well as the Jaramillo sub-chron in the 50 m section, establishing 1.2 Ma as the minimum age for the onset of loess deposition in Tafi del Valle. Schellenberger et al. (2003) also suggested that the paleosols in the section were associated with relative lows in magnetic susceptibility, but this is not consistent throughout the entire section.

2. Site description

Besides the mesa-like loess hills on the valley floor described above, primary and reworked loess often mantle the valley walls. Our site, La Angostura (LAA), abuts the eastern valley wall in the southern portion of Tafi del Valle, on a small topographic saddle ($26^{\circ}56'40.1''$ S, $65^{\circ}40'3''$ W, 1900 m asl) (Fig. 1). The

proximity to the valley wall and the dip towards the valley center make fluvial and colluvial reworking important considerations. The location of a topographic saddle was chosen to minimize colluvial and/or fluvial resedimentation. Nevertheless two short intervals within the section, identified by the presence of matrix-supported loess-aggregate clasts, have clearly undergone resedimentation. Other than these two intervals the sediment is fairly homogenous with no clear indications of unconformities.

Modern regional precipitation is driven by the South American summer monsoon (SASM). A combination of sensible and direct heating of the central Andes, and latent heating from precipitation over the central Andes and Amazon basin, creates the Bolivian high and strong westerlies in the upper troposphere. Accompanying this is moisture-laden low-level easterly flow over the Amazon basin (Fig. 2). This flow pattern develops during the austral summer, with major precipitation between December and March (Zhou and Lau, 1998). At LAA local orography is the major control on precipitation, most of which falls on the easternmost slopes of the pre-Andean range flanking Tafi del Valle 5 km to the east. These slopes, with precipitation ~ 2000 mm/yr, are mantled with tropical forests, while

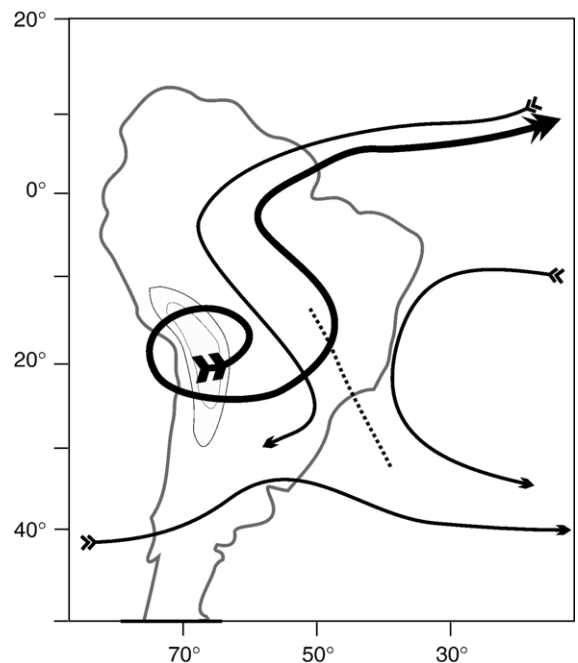


Fig. 2. Schematic of the South American summer monsoon (Zhou and Lau, 1998). The heavy lined arrow indicates upper troposphere flow (200hPa), and the thin lined arrows indicate low troposphere flow (840hPa). The dashed line indicates the South Atlantic convergence zone.

grasslands cover the Gran Chaco plain below, and sparse xerophytic vegetation occupies the intra-Andean regions like Tafi del Valle, with precipitation ~ 200 mm/yr (Trauth et al., 2000).

3. Stratigraphy

The sampled part of the LAA section is 10 m thick and contains numerous paleosol complexes (Fig. 3). The uppermost two meters of the profile are resedimented soil and were not sampled. Both paleosols and loess horizons exhibit a weak degree of alteration. Therefore drawing a clear distinction between the two in the field can be problematic. Nevertheless paleosols were identified in the field based on color and weak soil structure, largely granular to small sub-angular blocky structure. The lower and upper limits for the paleosols at 6.5 m and 4 m, respectively, were especially difficult to identify. The paleosol at 4 m is most likely an accretionary soil formed as loess deposition increased in intensity.

3.1. Chronology

The chronology for the LAA section is provided by four OSL age estimates obtained from separated silt-sized quartz grains. (Dating was done by E. Rhodes,

Table 1

OSL sample depth (m)	Total dose rate (Gy/ka)	D_e (Gy)	Age (kya)
3.40	5.032 ± 0.26	324 ± 18	64 ± 5
5.80	5.193 ± 0.28	370 ± 22	71 ± 5
7.50	4.792 ± 0.26	395 ± 5	82 ± 5
10.40	4.587 ± 0.24	428 ± 12	93 ± 6

Luminescence Dating Laboratory, Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford.) The samples were taken from layers identified as relatively unaltered (Fig. 3). Silt-sized quartz was isolated from the bulk by a prolonged bath in 35% H_2SiF_6 . It is worth noting that after the laboratory's standard two week treatment the samples still produced a significant infra-red stimulated luminescence (IRSL), indicating the persistent presence of feldspars. After a second treatment, the samples displayed low IRSL signals and reproducible results. The single-aliquot regeneration method (Murray and Wintle, 2000) was used in all cases and OSL measurements were made at $125^\circ C$ for 100 s using automated Risø luminescence equipment. Irradiation was accomplished using a sealed ^{90}Sr source at rates of 1.5–3 Gy/min. Concentrations of U, Th, and K were quantified using neutron activation analysis. Dose rates were then calculated using the

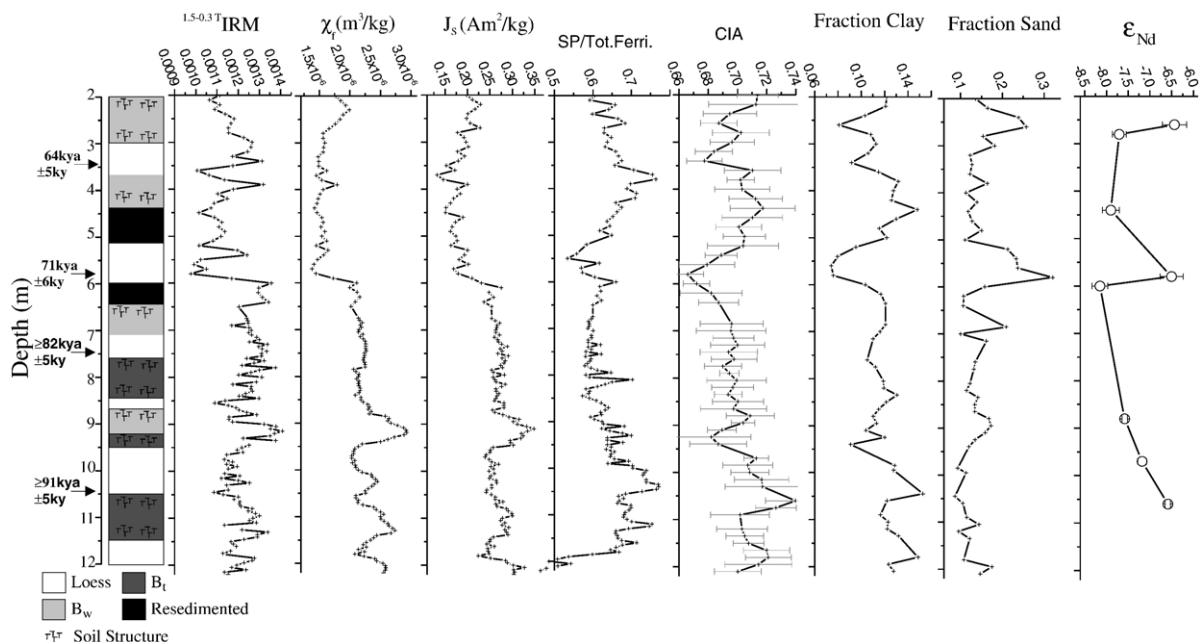


Fig. 3. Stratigraphy, OSL age estimates, rock magnetic measurements, weathering index, particle size data, and Nd isotopes for the loess section at LAA. χ_f , the ferrimagnetic susceptibility, is the total susceptibility less the high-field susceptibility determined from hysteresis loops. The chemical index of alteration (CIA) is defined as: $Al_2O_3/[Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O]$. Paleosols which grade into loess or loess which grades into paleosols are indicated with a gradient in the paleosol grayscale.

standard conversion factors (Adamiec and Aitken, 1998). Table 1 summarizes the results of the OSL dating. (D_e is the equivalent dose.) The two oldest dates are near the limit of the OSL technique and should be considered minimum age estimates.

4. Experimental methods and results

Numerous magnetic and non-magnetic techniques were employed to characterize the loess–paleosol section at LAA. The mineralogy, concentration, grain size, and origin of the iron-bearing minerals in the loess are the central foci of the analytical results shown. Mössbauer spectra (obtained with a ^{57}Co calibrated with iron foil) were measured for bulk samples at 300 and at 77 K, and for magnetic extracts at 300 K. X-ray diffraction (Cu radiation) was measured for bulk samples and for magnetic extracts. Major element geochemistry was measured for bulk samples with an inductively coupled plasma mass spectrometer. Thin sections (approximately 30 μm thick) were made by impregnating unoriented peds with epoxy. Elemental maps (measured on thin sections) were made with a JEOL microprobe. Particle size was measured using a “LA-920” laser diffractometer system manufactured by Horiba Instruments, Inc. An optical model appropriate for quartz was used, as quartz was the major mineral component identified in the X-ray diffraction patterns. Samples were dispersed by gently crushing in a mortar and pestle, and shaking overnight in a solution of 5×10^{-3} kg/L sodium hexametaphosphate (HMP); the samples were measured in a solution of 0.5×10^{-3} HMP, and ultrasonically dispersed for 40 s using the instrument’s inline sonicator prior to measurement. Chemical pretreatments to remove organic carbon and carbonates were not used because total carbon was less than 0.5%. Citrate bicarbonate dithionite (CBD) was used to remove iron for a handful of pilot samples, but the end results were identical to those obtained using only HMP and thus the CBD pretreatment was abandoned. Particle size data were analyzed using the GRADISTAT program (Blott and Pye, 2001).

Nd isotopic analyses were performed on ~60 mg subsamples of the loess. The biogenic carbonate fraction, owing to its small proportion, has no influence in the Nd isotopic composition. Thus the biogenic carbonate was dissolved with HCl at room temperature in order to avoid CaF_2 precipitates in the following steps. The residue was dried and organic matter was removed by oxidation through drop-wise addition of H_2O_2 at 90 °C. Samples were dissolved using screw-top Saville Teflon beakers and a HNO_3 –HF– HClO_4 mixture at 145 °C for

2–3 days. Concentrations were determined for all samples by isotope dilution using ^{149}Sm – ^{150}Nd spikes. The rare earth elements (REEs) were separated as a group on a transuranic specific resin (Eichrom® Tru-spec) using a HNO_3 2 N solution. Then, the residue was dissolved in 0.225 N HCl for subsequent column chemical separation on a REE specific resin (Eichrom® Ln-Spec). Isotopic ratios were measured on a multi-collector ICP-MS (Neptune) at the Institut de Physique du Globe de Paris. Nd isotopic ratios were corrected for instrumental fractionation according to an exponential law relative to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$. Ames Nd standard was $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511966 \pm 0.000005$ ($n=6$) which is equivalent to $\epsilon_{\text{Nd}}=0.1$. The reproducibility of this standard and the results are given as absolute values at the 2 sigma level. Total procedural blank was <10 pg for Nd.

Magnetic hysteresis loops (maximum field of 1 T) and thermomagnetic curves (applied field of 1 T from 300 to 973 K) were measured using a vibrating-sample magnetometer (VSM). Magnetic susceptibility was measured with an inductance bridge, and room-temperature remanences (e.g., anhysteretic remanent magnetization (ARM)) were measured with a 2G cryogenic magnetometer. Demagnetizations and ARM acquisition were done with a D-tech alternating field (AF) demagnetizer (maximum field of 0.2 T). Low-temperature magnetic measurements were made with a Quantum Designs superconducting susceptometer (MPMS).

4.1. Particle size

The particle size of the sediment is fairly uniform (Fig. 3), averaging to 14% sand, 74% silt, and 12% <clay, a silt loam. There is however an abrupt coarsening at 6 m and another, to a lesser degree at 2.5 m. This coarsening is primarily due to an increase in sand fraction (Fig. 3). There is no consistent relationship between the percent clay and the four B_t horizons. In fact the lower two B_t horizons correspond to intervals of relative lows in clay (Fig. 3).

4.2. Mössbauer spectra

Mössbauer spectra were measured for three bulk samples. All three spectra show the same three components, a magnetic sextet, and two quadrupole doublets (Fig. 4). The sextet has a hyperfine field of around 51 T, an isomer shift of 0.37 mm, and quadrupole splitting of –0.21 mm, consistent with hematite. The sextet area ranges from 21% to 24% of the total area of the spectrum. Hematite was also found to be the

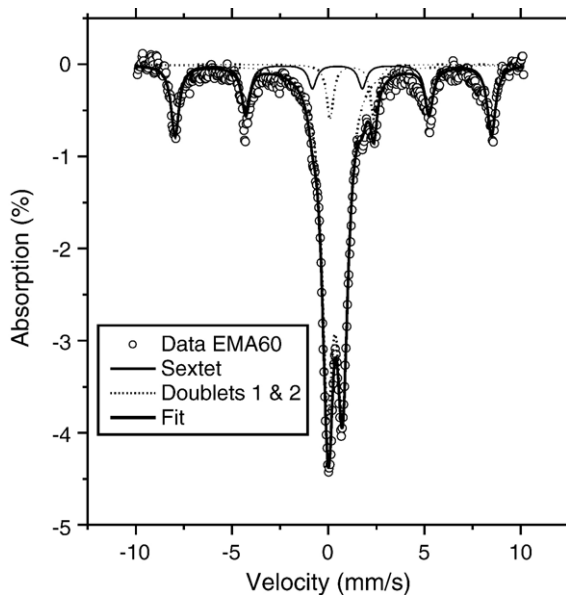


Fig. 4. Mössbauer spectrum for a bulk sample of LAA loess. All of the spectra show three components: two quadrupole doublets and a magnetic sextet. The sextet is due to hematite, and is ~20% of the total iron in the sediment.

dominant ordered magnetic mineral in samples of Pampean loess (Orgeira et al., 1998). On cooling to 77 K the hematite sextet area increases as much as 21%, indicating the presence of super-paramagnetic (SP) nano-hematite. Despite the clear magnetic sextet, the two quadrupole doublets dominate the spectrum at 300 K. The Mössbauer spectrum measured on a magnetic extract indicated that the ferrimagnetic fraction was ~50% magnetite and ~50% maghemite. It is unclear whether this result indicates two phases, a single non-stoichiometric phase which is uniformly oxidized, or some mixture of both.

4.3. Rock magnetic measurements

There is a strong covariance of ferrimagnetic susceptibility (χ_f , the total susceptibility less the high-field susceptibility determined from hysteresis loops) and anhysteretic magnetization (ARM), not shown, with saturation magnetization (J_s) (Fig. 3). (Due to the weak magnetism of hematite these parameters are primarily sensitive to the ferrimagnetic minerals in the sediment.) This covariance indicates that the major control on the variations in these parameters is the concentration of ferrimagnetic minerals. The most striking aspect of these data is the abrupt drop in susceptibility at 6 m. Though there is no consistent relationship between these simple magnetic parameters and the stratigraphy, it is

worth noting that the two lowest paleosols are accompanied by obvious increases in χ_f and J_s .

4.3.1. Hysteresis loops

Hysteresis loops were unmixed using empirical basis functions (Carter-Stiglitz et al., 2001, 2002) in order to quantify the amount of nano-magnetite (<30 nm). The results were cross validated using the same technique on the low-temperature data discussed below. The ferrimagnetic fraction is dominated by SP material, ranging from ~50% to 70% (Fig. 3). We note that this technique is non-standard. However using a more common SP parameter, χ/J_s , would not change our interpretations significantly but would be less quantitative. As with χ and J_s there is no clear and consistent relationship between the SP material and the paleosols found at LAA.

4.3.2. J_s versus T (>300 K)

J_s from 273 to 973 K was measured for six samples, all of which showed similar behavior. The curves are typified by a steep linear decrease in magnetization with temperature, occurring both on cooling and warming. The curves were all non-reversible, with large increases in magnetization after heating. The increase is likely due to the conversion of some hematite to magnetite. Curie temperatures ranged from 844 to 851 K, consistent with a composition near magnetite (TM0).

4.3.3. Low-temperature magnetic data

Remanence was measured for eight samples on warming from 20 to 300 K from two initial states: zero-field cooled (ZFC) from 300 to 20 K, and field cooled (FC) in a 2.5 T field from 300 to 20 K. Fig. 5 shows typical ZFC/FC curves for the sample set. The curves are dominated by an exponential decay of remanence on warming due to the presence of SP grains, losing as much as 56% of the initial remanence. There is some elevation of FC remanences over ZFC (coming together on warming to 300 K). There is a small but noticeable change in slope near 120 K, near the Verwey transition for magnetite.

4.3.4. Partially demagnetized remanences

The magnetic identification of antiferromagnetic minerals in natural material is often quite difficult, and the quantification of their concentrations is even more so. This difficulty is due to the relative magnetic strengths of ferrimagnetic and antiferromagnetic minerals. In order to overcome this problem we have concentrated on magnetizations acquired in large fields (0.2 T < H < 5 T) and then partially AF demagnetized

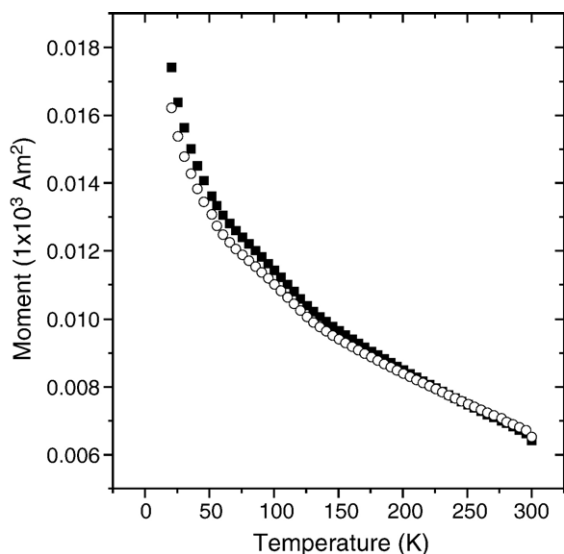


Fig. 5. Typical curves for ZFC and FC remanence on warming. The curves are nearly overlapping and show a large exponential decay in remanence on warming. Open symbols indicate ZFC, and closed indicate FC.

(maximum field of 0.2 T). This procedure offers three advantages: 1) It increases the signal-to-noise ratio (i.e. the remanence proportion of the magnetization that is due to the antiferromagnetic component is increased). 2) The treatment allows the MPMS's superconducting magnet (with fields as high as 5 T) to be used to magnetize the sample. Without the demagnetization step the unwanted magnetization produced by the magnet's residual fields (~ 0.05 T) produces spurious results. 3) Undemagnetized remanences acquired in fields >0.2 T were too strong to be measured on the 2G cryogenic magnetometer.

Fig. 6 shows a partial isothermal remanent magnetization (pIRM) acquisition curve for the LAA loess (actually the average of those from four samples, as the difference in the normalized curves was less than the experimental noise). The curves are close to saturation at 4 T, and there is an inflection point between 4.5 and 5 T, perhaps due to a second magnetically harder component (possibly goethite).

Fig. 7 shows room-temperature IRM's acquired in 5 T and partially AF demagnetized with 0.2 T ($^{5.0-0.2T}$ IRM) measured on cooling from 300 to 20 K, warming 20–400 K, and cooling from 400 to 20 K for a sample of hematite (Nature Company, Néel temperature of 953 K—the sample used to calibrate temperature on our high-temperature VSM) (Fig. 7a), a sample of synthetic pure goethite (Guyodo et al., 2003) (Fig. 7b), and a sample of LAA loess (Fig. 7c). The goethite shows a reversible increase in $^{5.0-0.2T}$ IRM on

cooling between 300 and 20 K, due to an increase in spontaneous magnetization on cooling, and a completely irreversible demagnetization on warming above its Néel point. The hematite sample shows a clear Morin transition (a magnetic transition unique to hematite); as is typical for hematite the magnetization is partially reversible and hysteretic (Özdemir and Dunlop, 2002). $^{5.0-0.2T}$ IRM for the LAA sample increases on cooling, and is mostly reversible. The slope decreases dramatically after heating to 400 K. Moreover, there is a large change in slope at 350 K (Fig. 7d), a Néel point consistent with aluminum-substituted or poorly crystalline goethite (Murad and Schwertmann, 1983). On heating to 400 K (a temperature above goethite's Néel temperature) and cooling back to 300 K, 7.5% of $^{5.0-0.2T}$ IRM is lost. The Morin transition is observable (at 225 K on cooling and 250 K on warming), and shows the same hysteresis as is observed in the standard (Fig. 7b, d).

Fig. 8 shows $^{5.0-0.2T}$ IRM on heating to 951 K in zero field. Because the sample reduces on heating (indicated by a change in color from brown-red to gray), the sample was cycled from room temperature and back to progressively higher temperatures. The curve shown in Fig. 8, after repeated heating and cooling cycles, was found to be reversible up to ~ 600 K. Also shown is the final cooling curve from the low-temperature experiment shown in Fig. 7d. The slopes of the two curves are remarkably continuous. There are no obvious breaks in slope in the high temperature curve, suggesting a single component. The sample's magnetization is completely unblocked at 911 K, higher than 853 K, the Curie

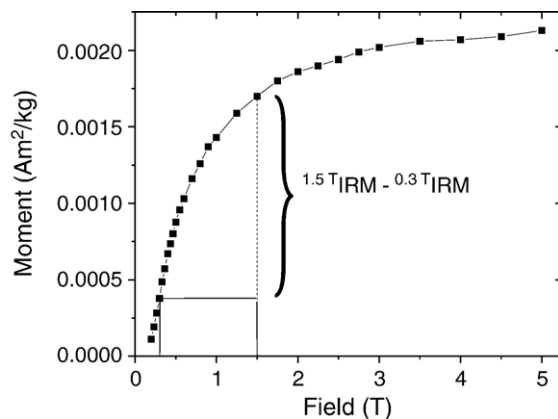


Fig. 6. The average of four normalized partial IRM acquisition curve from four separate samples. (The difference between the four curves was less than the experimental noise.) After each magnetization step the samples were partially AF demagnetized with a maximum field of 0.2 T. The highlighted magnetization indicates $^{1.5-0.3T}$ IRM.

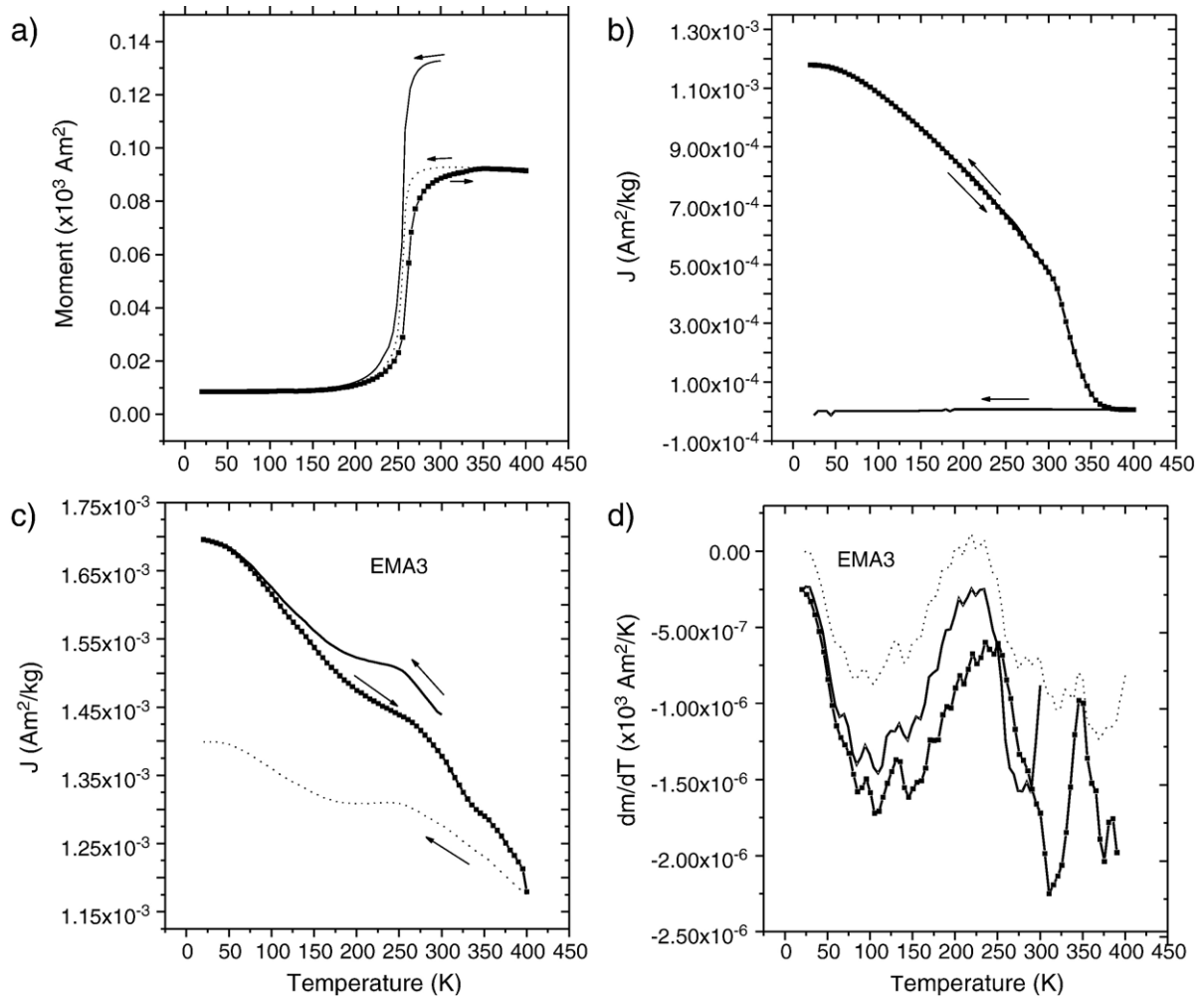


Fig. 7. Partial remanence acquired in 5 T field and then partially AF demagnetized with a maximum field of 0.2 T ($^{5.0-0.2\text{ T}}$ IRM) measured on cooling from 300–20 K, warming 20–400 K, and cooling 400–20 K for a) a hematite standard, b) a goethite standard, and c) a sample of LAA loess. d) The derivative of the curve shown in c).

temperature for magnetite, but consistent with fine-grained hematite.

In order to quantify the amount of (high coercivity) antiferromagnetic material for the entire LAA section we measured the high-coercivity component of IRM acquired in fields between 0.3 and 1.5 Tesla (T), $^{1.5-0.3\text{ T}}$ IRM. A DC electromagnet was used to generate the applied fields. This was done in two steps: 1) magnetizing in 0.3 T direct field, partially AF demagnetizing with 0.2 T, and measuring the remanence; 2) magnetizing in 1.5 T field partially demagnetizing as in step 1—the demagnetization typically removes ~90% of the 1.5 T remanence—and measuring the remanence. Butler (1982) used a simpler version of this technique to quantify these same minerals in red beds from New Mexico. The net result should be

identical to the commonly used hard isothermal remanent magnetization (HIRM)—the extra demagnetization step was included for the reasons outlined above. This measurement was performed twice on separate sample sets and the two were averaged. Moreover, for the second sample set, $^{1.5-0.5\text{ T}}$ IRM was also measured; while always less than $^{1.5-0.3\text{ T}}$ IRM the two measurements cohere exactly.

Of all of the magnetic parameters measured $^{1.5-0.3\text{ T}}$ IRM seems to be the most consistently related to the paleosol stratigraphy. The lowest two paleosol complexes are marked by clear highs in $^{1.5-0.3\text{ T}}$ IRM and so is the paleosol at 4 m (Fig. 3). Noting the incidents of incoherence, the uppermost paleosol is anticipated by an increase in $^{1.5-0.3\text{ T}}$ IRM and there are no low values associated with the interval of loess at 7.5 m which is

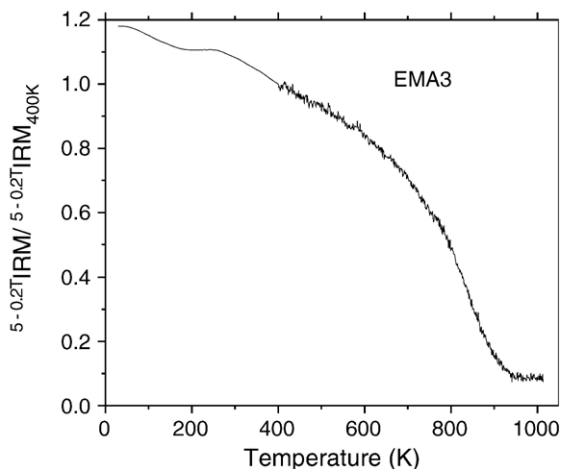


Fig. 8. $^{0.2-5T}$ IRM on heating to 951 K. Also plotted is the final cooling leg (400–20 K) from Fig. 7c.

bounded by two paleosols (Fig. 3). We suspect that part of this dissonance is caused by the difficulty of visually identifying the breaks between paleosol and loess. It is also worth noting that the lowest two paleosols in the section are accompanied by peaks in both $^{1.5-0.3T}$ IRM and both χ_f and J_s .

4.4. Major element geochemistry

Overall the major element geochemistry is fairly constant throughout the entire section. For example, the percent Si ranges from 57% to 63%, the total range only six times greater than the standard deviation. A similar homogeneity is seen for the second most abundant element in the sediment, Al (15–18%). As a point of comparison, the metamorphic and granitoid rocks suggested by Smith et al. (2003) to be the source rocks have values that range from 50% to 80% and 12% to 23% for Si and Al, respectively. The chemical index of alteration ($CIA = Al_2O_3 / [Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O]$) also indicates fairly homogenous sediment (Fig. 3). Not surprisingly the variation in CIA, though not much larger than 1- σ standard deviation, tracks the variation in clay fraction and SP fraction almost exactly.

4.5. Nd isotopes

ϵ_{Nd} at LAA ranges from -8 to -6.5 , and the variation is systematic with depth. Starting with the oldest sediment, ϵ_{Nd} continuously becomes more negative until reaching ~ -8 at around 6 m, above which it abruptly increases to ~ -6.5 . It then returns to -8 before increasing again to -6.5 forming a broad trough centered at ~ 4.5 m (Fig. 3). This broad trough is

echoed in many of the other measured properties, and is seen as a broad peak in: superparamagnetic material, percent clay, and CIA (Fig. 3).

5. Discussion

5.1. Iron budget

5.1.1. “Nonmagnetic” (paramagnetic) iron-bearing minerals

The Mössbauer results demonstrate that the majority of the iron in the sediment is either paramagnetic or superparamagnetic. A large superparamagnetic contribution to the doublets is very unlikely as the spectra measured at 77 K are little changed as compared to the room temperature spectra. It is then likely that the bulk of the iron ($\sim 80\%$) is present in paramagnetic minerals, most likely clay minerals and biotite, which have been identified in abundance in thin section.

5.1.2. Weakly magnetic (antiferromagnetic) minerals

The second most abundant iron cache in the sediment is clearly hematite. Combining the Mössbauer results, which indicate $\sim 20\%$ of the total iron is bound in hematite, and the bulk geochemistry, which show typical values of $\sim 6\%$ (calculated as Fe_2O_3) by mass, yields $\sim 1.5\%$ hematite by mass. This is of the same order as the value estimated with $^{1.5-0.3T}$ IRM. By assuming that the entire moment is from hematite, the hematite is SSD, grain sizes from 0.030 to $15 \mu m$ (Banerjee, 1971), and that it is saturated, one can roughly estimate the hematite concentration to be $\sim 1\%$, basically in agreement with the Mössbauer data.

But is $^{1.5-0.3T}$ IRM due solely to the hematite? There are two possibilities: 1) goethite is adding to the remanence, and 2) hard (relative to magnetite) maghemite is adding to remanence. On cycling from $300 \rightarrow 400 \rightarrow 300$ K, only 7.5% of $^{5.0-0.2T}$ IRM is lost. Any goethite present in the sample should be completely demagnetized (Fig. 7a). Assuming that the goethite is single domain and a reasonable M_s (~ 2 kA/m), this suggests non-SP goethite concentrations of only $\sim 0.1\%$. Moreover, $^{1.5-0.3T}$ IRM must have much less of the hard goethite moment, since the maximum field is less than $1/3$ the value of that used in $^{5.0-0.2T}$ IRM. Thus goethite is adding to the $^{1.5-0.3T}$ IRM, but its contribution is slight and is much less than the hematite contribution. Parenthetically, this small amount of goethite does not seem sufficient to produce the observed offset in ZFC/FC curves. The offset is then likely due to SP hematite or maghemite (Kosterov, 2003). van Velzen and Zijdeveld (1995) identified the presence of hard

maghemite in carbonates, such that it may not be completely demagnetized with a 0.3T AF field. Hence its possible contribution to $^{1.5-0.3T}$ IRM must be addressed. The presence of such maghemite can be ruled out by the following arguments. $^{1.5-0.5T}$ IRM varies in the same way as $^{1.5-0.3T}$ IRM. Thus barring the existence of some extraordinarily hard maghemite, at the very least the variation in $^{1.5-0.3T}$ IRM is due to changes in hematite concentration. Also, the thermal demagnetization of $^{5.0-0.2T}$ IRM (Fig. 8) seems to be a single phase demagnetization. Therefore the bulk of the starting remanence must then be due to *either* hematite *or* maghemite. This then leaves no room for the 2% hematite by mass, identified by the Mössbauer and geochemistry. Therefore $^{5.0-0.2T}$ IRM must be dominated by the hematite in the sample, and since $^{1.5-0.2T}$ IRM is 80% of $^{5.0-0.2T}$ IRM, so must $^{1.5-0.3T}$ IRM.

Finally, are the variations in $^{1.5-0.3T}$ IRM due to variations in hematite, or one of the other minor components, i.e., goethite? $^{1.5-0.3T}$ IRM monotonically increases with the relative sextet area of the Mössbauer spectra. Moreover the range of $^{1.5-0.3T}$ IRM normalized with percent iron is 10% of the maximum value; the range of the sextet area is 11% of its maximum value. The variations in $^{1.5-0.2T}$ IRM are certainly due to changes in the concentration of hematite in the sediment.

5.1.3. Strongly magnetic (ferrimagnetic) minerals

Mössbauer spectroscopy (at 300K) and X-ray diffraction measurements on magnetic extracts demonstrate that the ferrimagnetic minerals are magnetite and maghemite. The Curie temperatures confirm the Mössbauer data, implying compositions of magnetite near TM0. The concentration of the ferrimagnetic minerals can be estimated accurately using saturation magnetization, M_s (Fig. 3). The concentration of magnetite and maghemite varies between 0.1% and 0.3%. Given the high correlation of M_s with ARM and χ , the first order control on the magnetic properties of the sediment is simply the concentration of the ferrimagnetic minerals (Fig. 3).

5.2. Parent material and pedogenesis

5.2.1. Parent material

Neodymium isotopic analyses of marine sediments have been recently developed (Burton and Vance, 2000) to deduce the origin of sediments and the mechanisms responsible for particle transport (e.g., ocean circulation and aeolian transport). The same chemical analyses have been made on loess–paleosol sequences from Lou-

chuan, China (Gallet et al., 1996). Here we follow the lead of these studies and of Smith et al. (2003) and use Nd isotopic composition of LAA loess in order to provide additional information concerning its provenance throughout the last 100ka.

ϵ_{Nd} data for LAA are perfectly consistent with the Argentina-loess source model proposed by Smith et al. (2003). The range of ϵ_{Nd} at LAA is ~ 2 ϵ_{Nd} units; whether or not such a variation could be related to changes in grain size is not clear (Derry and France-Lanord, 1996; Goldstein et al., 1984). Consider the end-member case that the variation is controlled by changes in grain size. The changes in grain size at LAA are almost entirely due to the sand and coarse silt size fractions. Thus ϵ_{Nd} would be driven by changes in the parent material not pedogenesis which would be, presumably, manifested by the clay fraction.

On the other hand if ϵ_{Nd} is immune to fluctuations in grain size distribution and by comparing the systematic variation of ϵ_{Nd} at LAA to the latitudinal variation of ϵ_{Nd} for Andean rocks, which become more negative at lower latitudes (Futa and Stern, 1988; Hawkesworth et al., 1979), we can speculate that the exact source area for the loess is not constant with time. Instead the source is, more or less, directly to the west for the least negative values, and is to the north-west for the most negative values of ϵ_{Nd} . The range of ϵ_{Nd} could be accounted for by a north/south movement of the source of $\sim 5^\circ$.

Assuming the wind-direction model suggested by Smith et al. (2003) the data suggest a competition between westerlies and katabatic northerlies. Between 12 and 6m (as oxygen isotope stage 5 came to a close and glaciation increased) katabatic winds became increasingly important, followed by a sudden northward migration of the polar front causing westerlies to dominate sedimentation in the valley. The broad trough in ϵ_{Nd} at 4.5m is then simply a resurgence of katabatic northerlies followed by their waning. We also point out the possibility that the variation in parent material, as indicated by ϵ_{Nd} , could also be driven by processes more local than large-scale changes in wind direction. For example, assuming an initial stage of fluvial transport prior to aeolian transport, changes in the fluvial system could adjust the balance of north-west and west derived sediment.

Nevertheless the ϵ_{Nd} indicates subtle changes in the parent material which is reflected in many of the other measured properties. Specifically, the variation in ϵ_{Nd} for $d < 6m$ is mimicked by %clay, CIA, and the concentration of SP material (Fig. 3). This correlation indicates that these parameters, which typically would be associated with pedogenesis, are being controlled by

the parent material. On the other hand none of the other parameters show the same slow change with depth as ε_{Nd} does for $d > 6\text{m}$ (Fig. 3). For the lower half of the section we then suggest that the variation in parent material exerts little control on our suite of properties. Finally we note that $^{1.5-0.3\text{T}}\text{IRM}$ varies independently of ε_{Nd} for the entire section. It is therefore unlikely that the variation in hematite concentration is controlled by variations in the parent material.

Changes in the transport processes that deliver the sediment to LAA can also affect the character of the parent material. The sand fraction of the sediment is our best tool to unravel any major changes in the transport of sediment to the site. Fortunately, it is fairly constant except at two intervals, where it increases abruptly: just above 6 and 3 m. Both of the intervals are characterized by sudden shifts to more positive values of ε_{Nd} . It is not surprising that a change in the ultimate source of the loess as indicated by ε_{Nd} is accompanied by a shift in grain size. Applying the simple logic that the distance to the source is inversely proportional to grain size, the source area seems to move farther away as it moves to the south. It is also possible, as mentioned above, that the sand fraction is controlling the changes in ε_{Nd} .

5.2.2. Pedogenesis

Unlike in China, the LAA sediment shows no consistent relationship between the enhancement of SP grains and stratigraphy. There also is no consistent magnetic depletion of the sediment with pedogenesis as observed in Alaska (Begét, 2001; Vlag et al., 1999) and suggested for Las Carreras (Schellenberger et al., 2003). Furthermore the correlations between ε_{Nd} and SP material, CIA, and clay demonstrate that these common indicators of pedogenesis are at least in part controlled by changes in the parent material. Neither CIA nor the clay fraction shows a consistent relationship with the identified B_t horizons, where clay illuviation is clearly the present. In fact, two of the B_t horizons correspond to relative lows in clay fraction. This again implies that at least some of the variation in clay fraction is due to changes in the parent material, and not clay illuviation. What are powerful pedogenic indicators in China are, at LAA, a palimpsest of allochthonous and in situ pedogenic forcings.

Hematite is a common product of pedogenesis, and there is then some reason to suspect, a priori, that the hematite in our section is a pedogenic product. There are several pieces of circumstantial evidence that suggest that the variations in hematite are due to variations in the degree of pedogenesis: 1) The climatic

regime, i.e. yearly precipitation and average temperature, is such that one would expect hematite formation (Schwertmann, 1988). 2) The Eh (inferred from the absence of preserved carbon) and pH (Zinck and Syago, 2001) of loess–paleosols are such that hematite is predicted to be a pedogenic product (Retallack, 2001). Furthermore the copious amounts of iron ($>5\%$) in the sediment provide ample raw material for hematite formation. 3) The data suggest that much of the hematite is fined-grained: SP hematite has been identified in the Mössbauer spectra, the absence of strong Morin transition, and abundant translucent hematite has been identified in thin section. 4) The paleosol stratigraphy shows a reasonable, albeit far from perfect, correlation with the hematite concentration. 5) Hematite forming in situ has been identified in thin section, and with electron microscopy. Fig. 9a shows red (both in plane-polarized, & cross-polarized light) amorphous material which is opaque in its thickest portion, filling the space between allochthonous grains. The material is interpreted to be hematite forming in situ. The abundant biotite in the loess provides two chemical pathways to hematite: 1) the transformation of biotite to clay can produce hematite, 2) ferrous iron can be leached from biotite which often leads to the precipitation of hematite on its edges (Murakami et al., 2003). Biotite weathering is also relatively rapid, up to ~ 10 times more rapid than the weathering of feldspars (Blum and Erel, 1997). Fig. 9b, and c show Fe and Ti elemental maps for a biotite grain. The titanium-free iron lath is red in transmitted light (plane polarized and cross-polarized), and is interpreted as hematite. The fact that it is titanium free is consistent with it being a weathering product, and its morphology and location with respect to the biotite grain suggest that it has formed in situ. There is also noticeable iron zoning in the biotite grain, with the edges having less iron as it is being progressively leached from the outside. Fig. 9d shows an iron map for a nodule-like aggregate. The outer outlined region indicates an area that is red in transmitted light (plane-polarized and cross-polarized). The inner outlined regions indicate a region with high titanium and iron. The highlighted iron “rings” are clearly grain coatings, and are titanium free. The interpretation is that the iron–titanium grain is detrital and weathering to form the hematite nodule, and coatings on nearby grains. Although there is ample evidence for hematite forming in situ, not all of the translucent hematite is as convincingly formed in situ. For example, the morphology of the grain shown in Fig. 9e is difficult to interpret. The fact that the lowest value of $^{1.5-0.3\text{T}}\text{IRM}$ is still $\sim 70\%$ of the maximum value

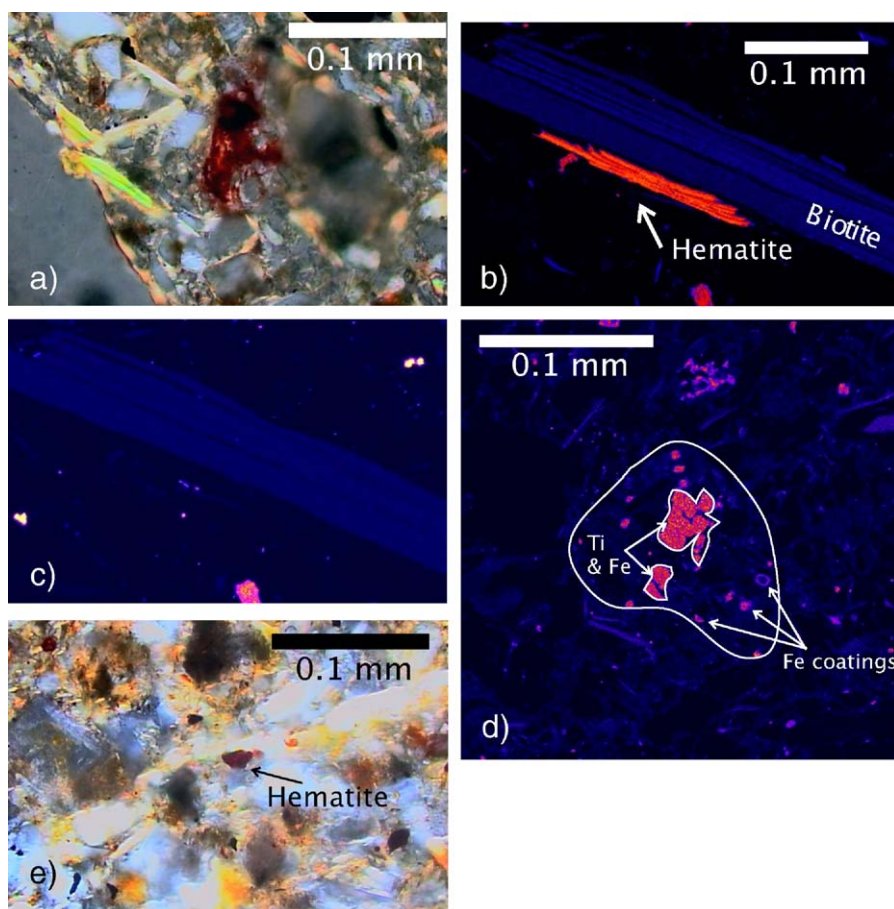


Fig. 9. All microscope images are in cross-polarized light. a) Red amorphous material which is opaque in its thickest portion, most likely hematite, filling the space between allochthonous grains. Element maps of biotite grain with associated hematite of b) Fe and c) Ti. d) Fe element map of nodule-like aggregate. e) Hematite of unknown genesis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

suggests a baseline amount of hematite being brought in as detritus. The overall uniformity of the major element geochemistry, and the identified presence of in situ pedogenic hematite suggests, however, that the *variations* in $^{1.5-0.3T}$ IRM are due to changes in the in situ pedogenic hematite.

The lowest two paleosols not only show peaks in hematite concentration but also the concentration of ferromagnetic minerals. Surprisingly obvious peaks are not observed in the SP fraction, CIA, or clay fraction. Perhaps these two lowest paleosols, both in oxygen isotope stage 5, represent time intervals when the pedogenic regime has moved toward that seen in China, where the pedogenic formation of ferromagnetic minerals is important. The subtler grain-size dependence of these pedogenic ferromagnetic grains could be masked by changes in parent material, which are obviously controlling factors higher in the section.

5.3. Chronology

The OSL age estimates suggest sedimentation rates a factor of five larger than those estimated for La Mesada (Kemp et al., 2003) and Las Carreras (Schellenberger et al., 2003). One possible explanation for this discrepancy is, of course, error in the age estimates presented in this study. A careful examination of the fidelity of the LAA ages will not only address the contrasting sedimentation rates, but also the overall quality of the LAA chronology.

An overestimation of the dose exposure of the LAA samples is not likely as they are younger than the OSL ages from La Mesada, and would correspond to the uppermost, youngest portion of the Las Carreras section. An underestimation of dose exposure cannot be ruled out so easily. One possible source of an underestimation is post-sampling exposure to light. While this cannot be

ruled out completely, it is unlikely as the plastic sampling tubes were covered in multiple layers of opaque tape. Anomalous fading could also lead to an underestimation of the dose exposure. This possibility seems unlikely as quartz is thought to not suffer from anomalous fading (Wantanuki and Tsukamoto, 2001). An overestimation of the dose rate could also be a source of error in the age estimates, giving younger than actual ages. Average water contents higher than the modern values would lead to this overestimation. However, the difference between wet and dry dose rates for the LAA samples is only ~20%, and thus not likely to be a large source of error in the dating. Although there is no specific reason to discard the LAA OSL dates, their fidelity would be improved greatly on reproduction, by means of OSL or otherwise.

The abrupt change in the sediment at 6 m (Fig. 3), in some sense, corroborates the chronology. According to the chronology this change in texture occurred at ~72 kya. Within the error of the chronology, this corresponds to the beginning of oxygen-isotope stage 4. In other words, the chronology predicts that 6 m is where we would expect the most radical change in climate and paleoenvironment, glacial to interglacial. It is exactly at this level that we find remarkable changes in the empirical data, indicating simultaneous changes, be them ephemeral or permanent, in source, transport, and degree of alteration.

The different topographic setting of the LAA section compared to La Mesada and Las Carreras can explain the difference in sedimentation rate between our site and the two from the valley center.

The chronology is, of course, a crucial factor in determining how continuous sediment deposition at LAA was. In order to answer this question in a satisfying manner much more detailed dating must be accomplished.

5.4. Climate paleorecord?

On comparing our record to the coeval paleoclimate record from Antarctica (Vostok) (Sowers et al., 1993), we see some similarity, e.g., all of the troughs in the LAA section correlate with troughs in the Vostok record (Fig. 10). To assess the degree of correlation we use singular spectrum analysis (SSA) to filter the time series and directly compare the two different climate proxies (Vautard et al., 1992). The two time series were linearly interpolated with a time interval of 0.3 ky for the period 100–59 kya, and all but the first three terms of the SSA transform were filtered. The filtered time series correlate with the original time series with $R > 0.91$. The chronology of the LAA time series was adjusted slightly using the solid tie lines shown in Fig. 10; the adjusted chronology is well within the error of the original chronology. The coherence was calculated between the

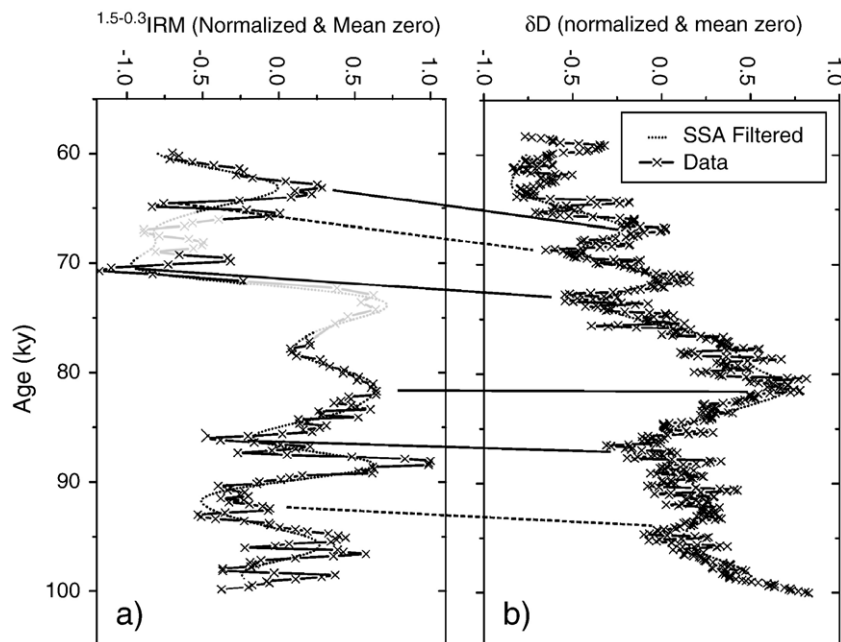


Fig. 10. a) The LAA hematite proxy (3-point running average), (b) Vostok δD time series and their filtered counterparts using the first three terms of a SSA transform. The grey LAA data indicate field-identified intervals of resedimentation.

two time series giving an $R=0.71$. Since we have included the whole of the LAA section, including the resedimented portions, the coherence value is a lower bound. The two records clearly vary in similar ways.

A similar quality of correlation is observed between the hematite concentration at LAA and speleothem oxygen isotope data from Southern Brazil (Cruz et al., 2005), i.e., peaks and troughs are easily matched. For example both records have prominent peaks at ~ 80 kya. Notable differences are however apparent; the strong precessional cycle observed by Cruz et al. (2005) is not apparent at LAA. The strong peak in hematite at ~ 88 kya at LAA corresponds to a small peak in a deep precessional trough in the speleothem record. If these differences truly reflect contrasting paleoclimates at the two sites, rather than an imperfect paleoclimate recording, it has consequences concerning the climate dynamics of the continent. Such differences are not unexpected considering that LAA is situated at the limit of the monsoonal circulation and the strong orographic controls on precipitation at the site.

Assuming the changes in hematite at LAA are driven by changes in pedogenesis, there are three plausible driving forces: changes in sedimentation rate, changes in temperature, and changes in soil humidity (presumably driven by changes in local precipitation). As argued above, changes in sedimentation rate are not likely to be drastic enough to, alone, cause major changes in pedogenesis. The changes in late Pleistocene paleotemperature at the site were probably not more than a few $^{\circ}\text{C}$, not enough to significantly change the kinetics of the weathering reactions, and thus would not have changed the production rates of hematite. The supply of moisture to the site is then the most likely control on the weathering rates at LAA.

Sea surface temperatures (SST) of the South Atlantic are likely to control the strength of the SASM. As the SST increases, the moisture available to the low level SASM flow increases, and precipitation delivered to the LAA site increases. The Vostok record gives some sense of the variation in South Atlantic SST, and the coherence of the two time series then suggests that the major control on precipitation at LAA is the SST of the South Atlantic. Another important control on modern precipitation at LAA is the degree of southward displacement of the intertropical convergence zone (ITCZ) during the austral summer (Chang et al., 1997; Trauth et al., 2000). Reducing the extent of this southern migration would also result in a reduction of precipitation at LAA.

How reliable is the above correlation? The answer lies in our understanding of the processes that control

the hematite concentration in the sediment, and the history of sedimentation. Although at this stage there are too many outstanding or poorly constrained questions to address this question completely, the similarity of the two records seems too great to dismiss. Clearly, a detailed chronology demonstrating the history of sedimentation, and a more complete understanding of the variations in hematite are the two primary areas which need to be addressed.

6. Conclusions

The OSL chronology indicates that the maximum age for the cessation of loess deposition for the valley is ~ 60 kya. Although the LAA section roughly correlates to the upper portion of the La Carreras section, our chronology indicates much higher sedimentation rates at LAA. This is probably due to the different topographic settings of the sections, i.e., LAA proximity to the valley wall.

Unlike the Chinese or Alaskan loess, no consistent relationship between the stratigraphy and the ferrimagnetic minerals in the sediment is observed. Through a combination of geochemistry, Mössbauer, X-ray diffraction, and rock magnetic measurements an iron budget was calculated for the LAA loess, indicating that 80% of the iron is in paramagnetic material (likely biotite, and clay minerals), 20% hematite, and less than a percent in goethite and ferrimagnetic magnetite/magnetite. Moreover, changes in the paramagnetic, hematite, and ferrimagnetic components have been quantified for the entire section using rock magnetic measurements. We hope that this quantification, especially of the finest-grained and highest-coercivity weakly magnetic hematite in the presence of a dominant ferrimagnetic background, will be an approach that will lead to a better understanding of the iron in this and other loess–paleosol sequences. This remains an important problem, especially in light of the fact that an understanding of the most abundant iron oxide, i.e. hematite, in the most studied loess deposits in the world, i.e. the Chinese loess, has not yet emerged.

Our initial interpretation of the variations in hematite is that they are driven by changes in the degree of in situ pedogenesis. The variation of hematite concentration is further interpreted as being sensitive to the amount of available moisture at the site, increasing above its base value as moisture increases. Thus the observed correlation of the LAA hematite record with the Vostok hydrogen isotope record is explained by changes in the strength of the South American Summer Monsoon.

In order to test the fidelity of the LAA record several questions should be further explored: 1) A more detailed chronology for the LAA section must be established to test the initial chronology presented in this study, and to provide a detailed history of sedimentation. 2) A more complete understanding of the processes governing the variation in hematite is needed. 3) It is necessary to reproduce the record elsewhere in Tafi del Valle, or at another nearby location. Moreover a valley-wide loess stratigraphy needs to be established. 4) A complete micromorphological study at LAA would add immensely to our knowledge of pedogenesis at the site.

The Tafi loess spans an enormous age interval and thus there is a potential for longer paleoclimate records from the area. Moreover, the loess is not likely to be limited to Tafi del Valle, and undiscovered loess deposits most likely exist in the immediate area in similar inter-montane valleys. Given the lack of paleorecords from this region, and the uncertainty concerning climate dynamics—e.g., the exact nature of interhemispheric climate links (Markgraf and Seltzer, 2001)—the records of abrupt climate change archived in the loess of northern Argentina are certain to become important.

Acknowledgements

This is IRM contribution number 0602. IRM is supported by the Instrumentation and Facilities Program, Earth Science Division, National Science Foundation. Electron microprobe analyses were carried out at the Electron Microprobe Laboratory, Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota-Twin Cities. Thanks to Fawna Korhonen for her invaluable help with the electron microscopy work. Finally, thanks to M.J. Orgeira for all of her help concerning this study.

References

- Adamiec, G., Aitken, M., 1998. Dose–rate conversion factors: update. *Ancient TL* 16 (2), 37–50.
- Banerjee, S.K., 1971. New grain-size limits for paleomagnetic stability in hematite. *Nature. Physical Science* 232, 15–16.
- Banerjee, S.K., Hunt, C.P., Liu, X.-M., 1993. Separation of local signals from the regional paleomonsoon record of the Chinese loess plateau: a rock-magnetic approach. *Geophysical Research Letters* 20, 843–846.
- Begét, J.E., 2001. Continuous Late Quaternary proxy climate records from loess in Beringia. *Quaternary Science Reviews* 20, 499–507.
- Begét, J.E., Stone, D.B., Hawkins, D.B., 1990. Paleoclimatic forcing of magnetic susceptibility variations in Alaskan loess during the Late Quaternary. *Geology* 18, 40–43.
- Blasi, A., Zárate, M., Kemp, R., 2001. Sedimentación y pedogénesis cuaternaria en el noreste de la pampa bonaerense: la localidad gorina como caso de estudio. *Revista Argentina de Sedimentología* 8 (1), 77–92.
- Blott, S.J., Pye, K., 2001. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237–1248.
- Blum, J., Erel, Y., 1997. Rb–Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence; the importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (15), 3193–3204.
- Burton, K.W., Vance, D., 2000. Glacial–interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 176 (3–4), 425–441.
- Butler, R.F., 1982. Magnetic mineralogy of continental deposits, San Juan Basin, New Mexico, and Clark's Fork Basin, Wyoming. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth* 87, 7843–7852.
- Carter-Stiglitz, B.S., Moskowitz, B.M., Jackson, M.J., 2001. Unmixing magnetic assemblages, and the magnetic behavior of bimodal mixtures. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth* 106 (B11), 26, 397–26, 411.
- Carter-Stiglitz, B., Banerjee, S.K., Solheid, P.A., Jackson, M., Moskowitz, B., 2002. Unmixing Argentine Loess, 20th Course of the International School of Geophysics: Fundamental Rock Magnetism and Environmental Applications. “Ettore Majorana” Foundation and Centre for Scientific Culture, Erice, Italy, pp. 19–21.
- Chang, P., Ji, L., Li, H., 1997. A decadal climate variation in the tropical Atlantic Ocean from thermodynamic air–sea interactions. *Nature* 385, 516–518.
- Chlachula, J., Evans, M.E., Rutter, N.W., 1998. A magnetic investigation of a Late Quaternary loess/paleosol record in Siberia. *Geophysical Journal International* 132 (1), 128–132.
- Cruz, F.W., et al., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 63–66.
- Dearing, J.A., Hannam, J.A., Anderson, A.S., Wellington, E.M.H., 2001. Magnetic, geochemical and DNA properties of highly magnetic soils in England. *Geophysical Journal International* 144 (1), 183–196.
- Derry, L.A., France-Lanord, C., 1996. Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 59–74.
- Evans, M.E., Heller, F., 2001. Magnetism of loess/paleosol sequences: recent developments. *Earth-Science Reviews* 54, 129–144.
- Evans, M.E., Heller, F., 2003. *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Environmagnetism*. Academic Press, Elsevier Science, Amsterdam.
- Evans, M.E., Rokosh, C.D., 2000. The last interglacial in the Chinese loess plateau: a petromagnetic investigation of samples from a north–south transect. *Quaternary International* 68–71, 77–82.
- Eyre, J.K., Dickson, D.P.E., 1995. Mössbauer spectroscopy analysis of iron-bearing minerals in the Chinese loess. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth* 100, 17,925–17,930.
- Fine, P., Verosub, K.L., Singer, M.J., 1995. Pedogenic and lithogenic contributions to the magnetic susceptibility record of the Chinese loess/paleosol sequence. *Geophysical Journal International* 122, 97–107.
- Forman, S.L., 1991. Late Pleistocene chronology of loess deposition near Luochuan, China. *Quaternary Research* 36 (1), 19–28.

- Futa, K., Stern, C., 1988. Sr and Nd isotopic and trace element composition of Quaternary volcanic centres of the southern Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 88, 253–262.
- Gallet, S., Jahn, B., Torii, M., 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess–paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chemical Geology* 133, 67–88.
- Goldstein, S.L., O’Nions, P.J., Hamilton, P.J., 1984. A Sm–Nd isotopic study of atmospheric dust particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* 70, 221–236.
- Guyodo, Y., Mostrom, A., Penn, R.L., Banerjee, S.K., 2003. From Nanodots to Nanorods: oriented aggregation and magnetic evolution of nanocrystalline goethite. *Geophysical Research Letters* 30 (10), 22.
- Hawkesworth, C., et al., 1979. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and incompatible element variations in chalk–alkaline andesites and plateau lavas from South America. *Earth and Planetary Science Letters* 42, 45–57.
- Heller, F., Evans, M.E., 1995. Loess magnetism. *Reviews of Geophysics* 33, 211–240.
- Heller, F., Liu, T.-S., 1982. Magnetostratigraphical dating of loess deposits in China. *Nature* 300, 431–433.
- Heller, F., Liu, T.-S., 1984. Magnetism of Chinese loess deposits. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* 77, 125–141.
- Heller, F., Liu, T.-S., 1986. Palaeoclimatic and sedimentary history from magnetic susceptibility of loess in China. *Geophysical Research Letters* 13, 1169–1172.
- Hunt, C.P., et al., 1995a. Rock-magnetic proxies of climate change in the loess–paleosol sequences of the western loess plateau of China. *Geophysical Journal International* 123, 232–244.
- Hunt, C.P., Moskowitz, B.M., Banerjee, S.K., 1995b. Magnetic properties of rocks and minerals. In: Ahrens, T.J. (Ed.), *A Handbook of Physical Constants*, vol. 3. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 189–204.
- Iriondo, M., 1990. Map of the South American plains—its present state. *Quaternary of South America and Antarctic Peninsula*, vol. 6. Balkema, Amsterdam, pp. 297–308.
- Iriondo, M.H., 1997. Models of deposition of loess and loessoids in the Upper Quaternary of South America. 10, 71–79.
- Iriondo, M.H., 1999. Climatic changes in the South American plains: records of a continent-scale oscillation. *Quaternary International* 57–58, 93–112.
- Iriondo, M., 2002. Comment on “Genesis and distribution of the late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation”, by J. Sayago, M. Collantes, A. Karlson, and J. Sanabria. *Quaternary International* 95–96, 209–210.
- Ji, J., Balsam, W., Chen, J., 2001. Mineralogic and climatic interpretations of the Luochuan loess section (China) based on diffuse reflectance spectrophotometry. *Quaternary Research* 56 (1), 23–30.
- Kemp, R., et al., 2003. Micromorphology and OSL dating of the basal part of the loess–paleosol sequence at La Mesada in Tucumán province, northwest Argentina. *Quaternary International* 106–107, 111–117.
- Kemp, R., Toms, P., King, M., Kröhling, D., 2004. The pedosedimentary evolution and chronology of Tortugas, a Late Quaternary type-site of the northern Pampa, Argentina. *Quaternary International* 114 (1), 101–112.
- Kosterov, A., 2003. Low-temperature magnetization and AC susceptibility of magnetite: effect of thermomagnetic history. *Geophysical Journal International* 154 (1), 58–71.
- Krohling, D.M., 1999. Sedimentological maps of the typical loessic units in North Pampa, Argentina. *Quaternary International* 62, 49–55.
- Kukla, G.J., An, Z.-S., 1989. Loess stratigraphy in central China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 72, 203–225.
- Kukla, G., et al., 1988. Pleistocene climates in China dated by magnetic susceptibility. *Geology* 16, 811–814.
- Liu, X.-M., Liu, T.-S., Cheng, M.Y., Liu, C., Xu, T.-C., 1985. The primary study on magnetostratigraphy of a loess profile in Xifeng area, Gansu Province. *International Symposium on Loess Research*, Xian, China, p. 5.
- Liu, X.M., Hesse, P., Rolph, T., Beget, J.E., 1999. Properties of magnetic mineralogy of Alaska loess: evidence for pedogenesis. *Quaternary International* 62, 93–102.
- Lu, Y., Prescott, R., Robertson, B., Hutton, J.D., 1987. Thermoluminescence dating of the Malan loess at Zhaitang. *Geology* 15 (7), 603–605.
- Maher, B.A., 1998. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols; paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137 (1–2), 25–54.
- Maher, B.A., Thompson, R., 1991. Mineral magnetic record of the Chinese loess and paleosols. *Geology* 19, 3–6.
- Markgraf, V., Seltzer, G. (Eds.), 2001. Pole–Equator–Pole Paleoclimates of the Americas Integration: Toward the Big Picture. *Interhemispheric Climate Linkages*. Academic Press, London.
- Matasova, G., Petrovsky, E., Jordanova, N., Zykina, V., Kapicka, A., 2001. Magnetic study of Late Pleistocene loess/paleosol sections from Siberia: palaeoenvironmental implications. *Geophysical Journal International* 147 (2), 367–380.
- Morras, H., 1999. Geochemical differentiation of Quaternary sediments from the Pampean region based on soil phosphorus contents as detected in the early 20th century. *Quaternary International* 62, 56–57.
- Murad, E., Schwertmann, U., 1983. The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mossbauer spectra of goethite. *Clay Minerals* 18 (3), 301–312.
- Murakami, T., Ustunomiya, S., Yokoyama, T., Kasama, T., 2003. Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature; early stage weathering environment and vermiculitization. *American Mineralogist* 88 (2–3).
- Murray, A.S., Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements* 32, 57–73.
- Orgeira, M.J., Walther, A.M., Vásquez, C.A., Di Tommaso, I., Alonso, S., Sherwood, G., Yuguán, Hu, Vilas, J.F.A., 1998. Mineral magnetic record of paleoclimate variation in loess and paleosol from the Buenos Aires formation (Buenos Aires, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 11 (6), 561–570.
- Özdemir, O., Dunlop, D.J., 2002. Thermoremanence and stable memory of single-domain hematites. *Geophysical Research Letters* 29 (18).
- Retallack, G., 2001. *Soils of the Past: an Introduction to Paleopedology*. Blackwell Science, Malden, MA.
- Sayago, J.M., 1995. The Argentine neotropical loess: an overview. *Quaternary Science Review* 14, 755–766.
- Sayago, J.M., Collantes, M.M., Karlson, A., Sanabria, J., 2001. Genesis and distribution of the Late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation. *Quaternary International* 76/77, 247–257.
- Schellenberger, A., Heller, F., Veit, H., 2003. Magnetostratigraphy and magnetic susceptibility of the Las Carreras loess–paleosol

- sequence in Valle de Tafi, Tucumán, NW-Argentina. *Quaternary International* 106–107, 159–167.
- Schwertmann, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. Reidel Publishing, Dordrecht, pp. 267–308.
- Smith, J., et al., 2003. Isotopic constraints on the source of Argentinian loess—with implications for atmospheric circulation and the provenance of Antarctic dust during recent glacial maxima. *Earth and Planetary Science Letters* 212 (1–2), 181–196.
- Sowers, T.M., et al., 1993. 135 000 year Vostok—SPECMAP common temporal framework. *Paleoceanography* 8, 737–766.
- Terrugi, M.E., 1957. The nature and origin of Argentine loess. *Sedimentary Petrology* 27 (3), 322–332.
- Tonni, E.P., et al., 1999. The Ensenada and Buenos Aires formations (Pleistocene) in a quarry near La Plata, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 12 (3), 273–291.
- Trauth, M.H., Hermanns, R.L., Strecker, M.R., Alonso, R., Haselton, K., 2000. Climate change and mass movements in the NW Argentine Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 179 (2).
- van Velzen, A.J., Zijderveld, J.D.A., 1995. Effects of weathering on single-domain magnetite in Early Pliocene marine marls. *Geophysical Journal International* 121, 267–278.
- Vautard, R., Yiou, P., Ghil, M., 1992. Singular-spectrum analysis: a toolkit for short, noisy chaotic signals. *Physica D* 95–126.
- Verosub, K.L., Fine, P., Singer, M.J., TenPas, J., 1993. Pedogenesis and paleoclimate: interpretation of the magnetic susceptibility record of Chinese loess–paleosol sequences. *Geology* 21, 1011–1014.
- Vlag, P.A., Oches, E.A., Banerjee, S.K., Solheid, P.A., 1999. The paleoenvironmental–magnetic record of the Gold Hill Steps loess section in central Alaska. *Physics and Chemistry of the Earth* 24 (9), 779–783.
- Wantanuki, T., Tsukamoto, S., 2001. A comparison of GLSL, IRSL, and TL dating methods using loess deposits from Japan and China. *Quaternary Science Reviews* 20, 847–851.
- Zárate, M., 2003. Loess of South America. *Quaternary Science Reviews* 22 (18–19), 1987–2006.
- Zárate, M., Kemp, R., Blasi, A., 2002. Identification and differentiation of Pleistocene paleosols in the northern Pampas of Buenos Aires, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 15, 303–313.
- Zhou, J., Lau, K.M., 1998. Does a monsoon climate exist over South America? *Journal of Climate* 11 (5), 1020–1040.
- Zhou, L.-P., Oldfield, F., Wintle, A.G., Robinson, S.G., Wang, J.T., 1990. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess. *Nature* 346, 737–739.
- Zinck, J.A., Syago, J.M., 2001. Climatic periodicity during the Late Pleistocene from loess–paleosol sequence in northwest Argentina. *Quaternary International* 78, 11–16.